

PhD dolgozat

**A DÉL-ALFÖLD FELSZÍN ALATTI VIZEINEK NYOMELEM TARTALMA
A HIDROGEOLÓGIA TÜKRÉBEN**

Hrabovszki Erika

TÉMAVEZETŐ:

Varsányi Zoltánné

SZTE

Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék

Szeged, 2002



Tartalomjegyzék

• Bevezetés	1
• 1. Hidrogeológiai áttekintés	2
• 2. Földtani háttér	5
• 3. Nyomelemek a felszín alatti vizekben	7
• 4. Anyagok és módszerek	9
4.1. Anyagok	9
4.2. Módszerek	9
4.2.1. Klaszteranalízis	9
4.2.2. Eloszláshipotézis vizsgálata	12
4.2.3. Főkomponensanalízis	14
4.2.4. Korrelációanalízis	15
• 5. Geokémiai modellek és modellezés	16
• 6. Számítógépes geokémiai programok	20
• 7. Eredmények	21
7.1. Klaszteranalízis eredménye	21
7.2. Normalitásvizsgálat eredménye	27
7.3. Nyomelemdúsulást meghatározó geokémiai folyamatok	29
7.3.1. A dunai üledékek rétegvizének nyomelem eloszlását szabályozó geokémiai folyamatok	29
7.3.2. Az Ös-Tisza és mellékfolyói által lerakott üledék rétegvizének nyomelem eloszlását szabályozó geokémiai folyamatok	45
7.3.3. A Körös medence rétegvizének nyomelem eloszlását szabályozó geokémiai folyamatok	55
7.4. Geokémiai folyamatok modellezése a dunai eredetű üledékek vizében	72
• 8. Következtetések	80

• Irodalomjegyzék.....	83
• Magyar nyelvű összefoglaló	89
<i>I. Előzmények és célkitűzés.....</i>	<i>89</i>
<i>II. Kutatási módszerek.....</i>	<i>90</i>
<i>III. Új eredmények.....</i>	<i>90</i>
• Abstract.....	94
<i>Introduction.....</i>	<i>94</i>
<i>Methods.....</i>	<i>95</i>
<i>New results</i>	<i>95</i>
• MELLÉKLET	98

Bevezetés

Magyarországon a nyolcvanas évek elején vált ismertté, hogy a dél-alföldi pliocén és pleisztocén rétegvizek egy része jelentős mennyiségű arzént tartalmaz, mely esetenként elérte a 0,2-0,3 mg/l koncentrációt. Mivel ebben a térségben elsősorban ezek a rétegvizek jelentik a legfontosabb ivóvízbázist, a potenciális egészségkárosító hatására való tekintettel igen gyorsan megindult a vizek arzéntartalmának a feltérképezése. Az arzén eredetének, mobilizálódási körülményeinek ismerete segítséget nyújthat az arzén területi és mélység szerinti eloszlásának az értelmezésében. Köszönettel tartozom Varsányi Zoltánnénak, a Szegedi Egyetem Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék tudományos főmunkatársának, aki a figyelmemet az arzén üledékes kőzeteken történő adszorpciójának a vizsgálatára irányította. A kísérleti munka eredményét "Az arzénadszorpció vizsgálata a dél-alföldi üledékes kőzeteken" című szakdolgozatomban (1992) foglaltam össze. A jelenlegi munkámban a Dél-Alföld rétegvizeinek nemcsak az arzén, de további nyolc mikro- és nyomelemtartalmának az eredetével és eloszlásával foglalkozom. Az Alföld rétegvizeinek minőségét, illetve kémiai összetételének változását a felszín alatti áramlási rendszer ismeretében több szerző is vizsgálta (Erdélyi és mtsai 1972, Rónai 1985). Az eddig megjelenő tanulmányok (Varsányi, Ó. Kovács 1994) azonban a Dél-Alföld pleisztocén rétegvizeinek főelemtartalmát (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) kialakító geokémiai folyamatokat, illetve a vizek főelem összetételének mélységi és területi változását tanulmányozta.

Munkám célja volt a Dél-Alföld rétegvizeinek (<1150 m) nyomelemeloszlásában fontos szerepet játszó geokémiai folyamatok meghatározása, illetve a rétegvíz nyomelemkoncentráció változásának a nyomonkövetése a felszín alatti víz áramlásának irányában.

A dolgozatomban első részében a felszín alatti vízáramlási rendszerekre vonatkozó ismereteket foglaltam össze, a második rész a vizsgált terület földtani leírását, a harmadik rész a vizsgált nyomelemek felszín alatti vizekben való előfordulását, a negyedik rész a felhasznált anyagok és módszerek leírását tartalmazza. Az ötödik részben a geokémiai modellekről és modellezésről, a hatodikban az általam felhasznált számítógépes geokémiai programokról írtam, a hetedik fejezetben a vízkémiai adatok számítógépes feldolgozásának és a geokémiai modellezés eredményeinek értékelését végeztem el.

1. Hidrogeológiai áttekintés

Hidrogeológia az 1960-as években gyors fejlődésnek indult. Hubbert (1940) felszín alatti vízáramlás elméletét felhasználva Tóth (1963) számítógépes modelljeivel értelmezhetővé váltak az egyes területeket jellemző hidrológiai, geokémiai, geomorfológiai és a rétegvizeket jellemző vegyi anomáliák. A felszín alatti víz migrációja során különböző áteresztő képességű kőzetrétegeken halad át. Mivel földtani időmértékben számolva tökéletesen vízzáró képződmény nincs, ezért az egyes víztartó rétegek között dinamikai kapcsolat áll fenn. A víz az egyik víztartóból a másikba szivároghat a majdnem vízzáró rétegeken keresztül, ha a rétegek között nyomás különbség van (Erdélyi, 1975). A felszín alatti víz áramlásának intenzitás nagyságát és irányát (\bar{q}) a kőzetrétegek között fellépő hidrodinamikus gradiens, amely arányos a réteg két pontja közötti magasság különbséggel (dh), illetve a kőzetet áteresztő képesség szempontjából jellemző hidraulikus vezetőképesség (K) határoz meg. Matematikailag a gravitációs tér által létrehozott felszín alatti áramlási teret *Darcy törvénye*

$$\bar{q} = -K \frac{dh}{dl}$$

K : hidraulikus vezetőképesség tenzora (m/s)

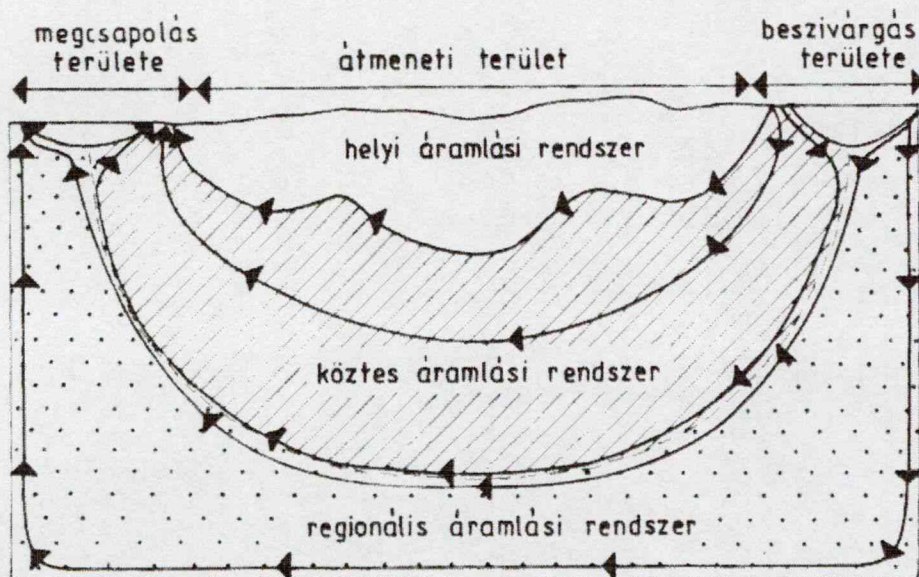
$\frac{dh}{dl}$: hidrodinamikus gradiens

dl : a réteg két pontja közötti távolság különbség (m)

és a *tömegmegmaradás törvénye* együttesen írja le. A tömegmegmaradás törvénye értelmében a V térfogatba zárt tömeg csak akkor változhat meg, ha a térfogatot határoló felületen át tömegáramlás következik be, vagy a tartomány belsejében tömeget termelő források vagy elnyelők vannak. Ha a V térfogat forrás mentes, akkor a felületén időegység (t) alatt kiáramló folyadék tömege megegyezik, a felület által határolt térfogatban (V) időegység alatt bekövetkező tömegcsökkenéssel.

Tóth (1962, 1963) számítógépes modelljei alapján, egy nem összetett medencében helyi, köztes és regionális vízáramlási rendszert különböztethetünk meg. A felszín közeli, helyi áramlási rendszer a talajvíz, míg a regionális a hévizes áramlási rendszert foglalja magába (*1. ábra*). Mindhárom áramlási rendszer további három részre osztható (Tóth, 1962, 1963).

A beszivárgás (utánpótlódás) területén a víz lefelé mozog, az egymás alatti víztartókban a nyomásgradiens lefelé csökken, az egyes vízadók utánpótlódása a zárórétegeken át felülről történik.



1. ábra: Felszín alatti vízáramlási rendszerek elvi ábrája (Tóth alapján, 1963)

A megcsapolás (fogyasztás) területén a víz felfelé áramlik, a nyomásgradiens lefelé nő, a felszín alatti víz felfelé szivárog a vízzáró rétegeken át. A lefelé csökkenő és a lefelé növekvő nyomásgradiensű területek között helyezkedik el az átmeneti terület, amelyet párhuzamos áramvonalak jellemeznek (1. ábra).

A Magyar-medence szerkezetileg egy mély süllyedék, amely főleg a harmadkor végén és a negyedidőszakban alakult ki. Hidrológiai szempontból a Magyar-medencének nagy (100000 km²) és összetett áramlási rendszere van (Erdélyi és mtsai 1972, Erdélyi 1979). Mély és nagy területű áramlási rendszerek kialakulásához és folyamatosságához nagy helyzeti energia, elégséges csapadék, kiterjedt és mély vízvezető képződmények nagy területű felszíni előfordulása szükséges. A Magyar-medence morfológiája biztosítja a mély áramlási rendszer léteéhez szükséges potenciális energiát, az 500 mm-nél több évi csapadék, a mély és jó vízvezető kőzetek nagy felszíni elterjedése pedig a mély áramlási rendszer folyamatosságát. A medencét jellemző összetett áramlási rendszer három áramlási régiót foglal magába: a helyi, a köztes és a mélységi áramlási rendszert. A helyi áramlási rendszer a felszín közeli rétegekben, a köztes áramlási rendszer a

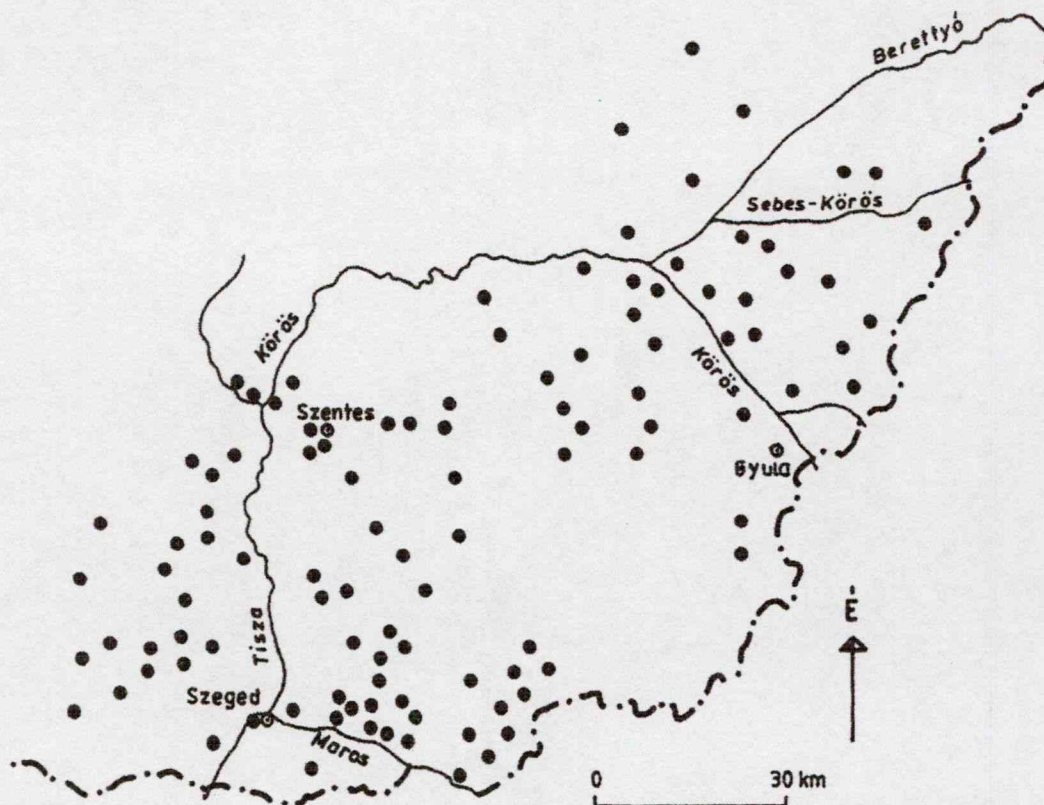
pleisztocén üledékekben, a mélységi áramlási rendszer a mélyebb rétegekben, a pleisztocén rétegektől körülbelül 2500 m mélységig helyezkedik el.

A felszín alatti víz mozgása esetén a vizek vegyi összetétele, amelyet elsősorban a víztartó anyaga határoz meg, térbeli és időbeli változást mutat. A felszín alatti víz kémiai minősége változik a beszivárgás helyétől a megcsapolás területéig, mely az összes oldott anyag tartalom, a Na^+ , Cl^- koncentráció növekedésében, Ca^{2+} koncentráció csökkenésében nyilvánul meg egy áramlási rendszeren belül (Erdélyi és mtsai 1972, Tóth 1984). A beszivárgás területén a vízminőséget meghatározó legfontosabb kémiai folyamatok között említi meg Tóth (1984) az oldódási és oxidációs folyamatokat, a megcsapolás területén a precipitációt, redukciót, illetve a két terület között elhelyezkedő átmeneti területen az oldódás, és kiválás mellett a báziscsere folyamatokat.

Az Alföld pleisztocén üledékeiben két víztypus létezik. Azokon a területeken, ahol a potenciálgradiens a mélységgel csökken (utánpótlódás területe) a rétegvíz a csapadékvízből utánpótlódik. A durvább szemcseösszetételű kavicsos és homok üledékekben a nagy hidraulikus gradiens miatt a felszín alatti víz áramlása gyors, az üledék oldódásának a lehetősége kicsi. A kis oldott anyag tartalmú vizet az utánpótlódó csapadékvíz tovább hígítja. Ezekben a kőzetekben tárolt víz Ca-Mg hidrokarbonát típusú. A finomszemcséjű üledékekben, ahol a potenciálgradiens lefelé nő (fogyasztás területe), a mélyebb vízadók vize felfelé szivárog. A víztartókban NaHCO_3 tartalmú víz található (Rónai 1985, Erdélyi és mtsai 1972, Erdélyi 1979). A nagy oldott anyag tartalmat a kis szivárgási sebességnek, a finom szemcséjű képződmények nagyobb oldhatóságának, valamint a törés vonalak mentén felfelé szivárgó nagyobb sótartalmú víz hatásának tulajdonítják. A víz kémiai összetétele szerintük a felszín alatti áramlás kezdetén Ca-Mg hidrokarbonátos, a víz áramlási útja mentén a vizek Na^+ tartalma nő a megtett út függvényében.

2. Földtani háttér

Az általam vizsgált kutak területi elhelyezkedése a 2. ábrán látható. A vizsgált kutak az Alföld negyedkori szerkezeti tájait véve alapul (Rónai, 1985) a dél-tiszai medence, az orosházi perem, és a Körös medence üledékrétegeit csapolják meg 50-1150 m mélységben. A terület földtani leírása Urbancsek (1963), Rónai (1985), Molnár (1990) munkái alapján az alábbiakban foglalható össze.

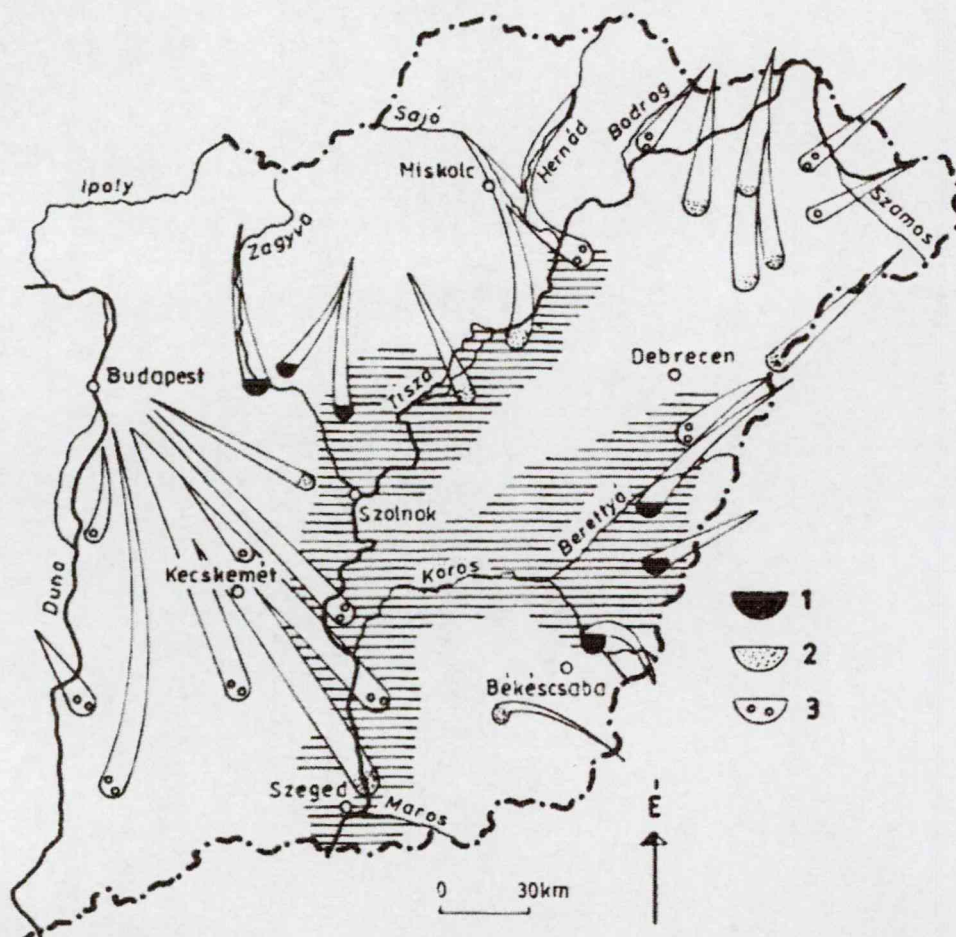


2. ábra: Vizsgált kutak területi elhelyezkedése

A negyedidőszak történetét kéregmozgások és erős éghajlat változások jellemezték. Az Alföld medencéje nem egységes szerkezetű és felépítésű. Több negyedkori részmedencéből áll, amelyekben eltérő szemcsenagyságú és rétegződésű anyag ülepedett le. A részmedencéket feltöltő üledék folyóvízi eredetű, vastagsága a Dél-Alföld területén változó. Ezek a folyóvízi eredetű üledékek azonban nem alkotnak nagy elterjedésű összefüggő rétegeket, hanem lencsés kifejlődésűek.

A Dél-Alföld mai területén két negyedidőszaki mélymedence a Tisza-Maros torkolata körül és a Körös vidékén alakult ki. A Maros torkolat körül kialakuló mélymedencét a negyedidőszak elején

és közepén a Duna töltötte fel, mely kavicsos, durva homokot rakott le, majd ezt követően a harmadidőszakban iszapot és agyagot hordott az üledékgyűjtőbe (3. ábra). A Körös medence anyagát a Körös és a Berettyó szállította, itt a negyedidőszak folyamán finom közetliszt és agyag halmozódott fel. A finomszemcséjű homokrétegek vastagsága nem haladja meg a 10 m-t.



3. ábra: Az Alföld folyóvízi feltöltődésének vázlata (Rónai, 1985)

1. finom szemű üledék (közetliszt, iszap), 2. főként homoküledék, 3. durva üledék (kavics, homok)

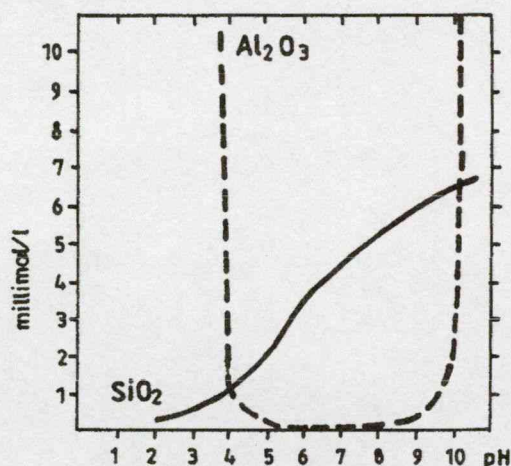
A vizsgált területen a különböző mélységből származó magminták röntgen diffraktometriás vizsgálat alapján kvarcot, plagioklász földpátot, kalcitot, dolomitot, illitet és muszkovitot tartalmaznak. A mintákban előforduló földpát vékonycsiszolat vizsgálatok alapján albitnak bizonyult (Varsányi, Ó. Kovács 1994).

3. Nyomelemek a felszín alatti vizekben

A felszín alatti rétegvizek nyomelem tartalmának minőségét és mennyiségét több tényező együttes hatása befolyásolja. A felszín alatti vizek nyomelem összetételét kialakító leglényegesebb tényezők a rétegvízzel kölcsönhatásba kerülő üledék minőségével, annak oldódásával, oxidációs és redukciós viszonyokkal (Paces 1973, Berner 1981, Chou, Wollast 1984, Murphy, Appelo, Willemsen 1987, Helgeson 1971, Hrabovszki 1998), adszorpció (Tessier et al. 1984, Johnson 1986, Balistrieri et al. 1994, Tessier et al. 1995, Hrabovszki 1995), illetve ioncsere folyamatokkal hozhatók kapcsolatba (Chapelle, Knobel 1983, Appelo, Willemsen 1987). Minden olyan tényező, amely ezen folyamatokra hat, befolyásolja a felszín alatti vizek nyomelem koncentrációját.

Az üledéket alkotó karbonátásványok és az elsődleges szilikátásványok pH indukált oldódási folyamatának mechanizmusa eltérő jellegű. A felszín alatti víz és a vele kölcsönhatásba kerülő kalcit és dolomit között dinamikus egyensúly alakul ki. A karbonátokból származó ionok koncentrációja a tömeghatás törvényéből számolható. Az üledék földpát tartalmának az oldódása ezzel ellentétben nem egyensúlyra vezető folyamat. A szilikátásványok inkongruens mállása során egyes komponensek kioldódnak, vagy visszamaradnak, illetve a kioldott részek másodlagos ásványok formájában válhatnak ki a vizes közegből. A földpátok irreverzibilis mállásában a H^+ koncentráción kívül kinetikai tényezők is szerepet játszanak. Az üledék réteg szemcseösszetétele irreverzibilis reakciónál hatással van az oldódás sebességére (Appelo, Willemsen 1987). Gyakori a stroncium-, bárium- és mangánionok kooprecipitációja karbonátos kőzetekkel. A stroncium- és báriumion a kalcit kalciumionjait, míg a mangánion elsősorban a dolomit kalciumionjait helyettesíti a kristályrácsban (Heier, Billings 1970, Hem 1985). Szilikátásványok kristályrácsában a mangánionok a vas- és magnéziumionokat, a stronciumionok a kalcium- és báriumionokat, a báriumionok a káliumionokat, míg a lítiumionok a magnéziumionokat helyettesíthetik (Heier, Billings 1970). Ezeknek az ionoknak a koncentrációját a felszín alatti vízben a kalcit felületén cserepozícióban lévő Ca^{2+} és a kétértékű fémion között végbemenő ioncsere is befolyásolja. Mértéke az oldatban lévő Ca^{2+} tartalmától függ (Davis et al. 1987, Comans, Middelburg 1987, Wersin et al. 1989, Zachara et al. 1991). A rétegvizek Li^+ koncentrációját elsődlegesen az üledékes kőzetek agyagásványaiba való beépülése határozza meg (Heier, Billings 1970). Említést érdemel a Li^+ kooprecipitációja kalcium-karbonáttal, amelynek kristályrácsában a Ca^{2+} -ot Li^+ helyettesíti (Okumura, Kitano 1985). Szilícium- és alumíniumionok egyik lehetséges forrásául az aluminoszilikátok mállása szolgálhat. Oldataikban azomban a Si^{4+} és az Al^{3+} nem stabilis.

Ha a földpátok irreverzibilis mállása után nem következik be az oldatba jutott két ion beépülése valamely újonnan képződött aluminohidroszilikát (agyagásvány) rácsába, SiO_2 és Al_2O_3 hidroszol képződik. A két hidroszol oldhatóságát a vizes közeg pH-ja határozza meg. Az Al_2O_3 hidroszol oldhatósága semleges pH értéknél minimális, így gibbsit alakjában válik ki az Al^{3+} a vizes rendszerből (4. ábra). A SiO_2 hidroszol oldhatósága a pH növekedésével nő (Grasselly 1988, Appelo, Postma 1993).



4. ábra: SiO_2 és Al_2O_3 oldhatósága a pH függvényében (Grasselly, 1988)

A felszín alatti vizek nyomelem koncentrációjának kialakításában lényeges szerepet játszanak az üledék vas és mangán-oxidhidrátjai (Balistrieri et al. 1994). Az oxidáló körülmények között kiváló fém-oxidok adszorpciója (As^{I} , Zn, Al), vagy koprecipitációs folyamatokon keresztül fejtik ki hatásukat a rétegvizek nyomelem tartalmára. Az üledék kalcit, agyag és szerves anyag tartalmának is fontos szerepe van a nyomelemek adszorpciójában (Tessier et al. 1980, Zachara et al. 1991). Az üledékek humin anyag tartalma befolyásolja a nyomelemek fém - oxidhidrátokon történő adszorpcióját. Különösen alacsony pH értéknél a humin anyagok jelenlétében a fémek ligandum szerűen adszorbeálódnak, növelve ezzel az adszorpció mértékét (Davis, Leckie 1978, Laxen 1985). Az irodalmi áttekintés alapján látható, hogy a felszín alatti rétegvizek nyomelem összetételét több tényező együttes hatása befolyásolja.

¹ Mivel az As, Mn, Fe a felszín alatti vizekben változó vegyértékkel fordul elő, illetve a szilícium H_4SiO_4 formában van jelen, ezért a dolgozatban ezeket az ionokat töltésszám nélkül tüntettem fel.

4. Anyagok és módszerek

4.1. Anyagok

Dél-Alföld területén 108 különböző mélységből (50 m - 1150 m) származó rétegvíz következő kémiai paraméterekre kiterjedő elemzési adatai kerültek feldolgozásra: alkalinitás, kémiai oxigénigény (KOI), pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- illetve As, Fe, Mn, Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Si, Al^{3+} . A Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , alkalinitás és a KOI a Csongrád megyei KÖJÁL laboratóriumában, a nyomelemzések ICP módszerrel a Kertészeti Egyetemen, az arzén tartalom meghatározása a Magyar Állami Földtani Intézetben történt AAS-hidrid módszerrel. Az adatbázist Horváth István a Magyar Állami Földtani Intézet főmunkatársa bocsájtotta rendelkezésemre. Az összes vizsgált vízmintát tekintve a nátrium ionkoncentrációja 0,6 – 44,6 mmol/l, a kalciumé 0,09 – 2,55 mmol/l, a magnéziumé 0,05 – 1,62 mmol/l, az alkalinitás 4,0 – 17,9 mekv./l, a KOI 0,8 – 24 mg/l, a pH 7,3 – 8,4, a klorid 0,06 – 2,28 mmol/l, az arzén 0,0 – 0,0024 mmol/l, a vas 0,0004 – 0,034 mmol/l, a mangán 0,00015 – 0,0038 mmol/l, a cink 0,0 – 0,0058 mmol/l, a bárium 0,0002 – 0,00174 mmol/l, a stroncium 0,0004 – 0,0087 mmol/l, a lítium 0,0 – 0,0065 mmol/l, a szilícium 0,26 – 0,55 mmol/l, az alumínium 0,0 – 0,0053 mmol/l értékhatárok között van. A vizsgált vízminták összes mért kémiai paraméterét az 1. *Mellékletben* foglaltam össze.

4.2. Módszerek

4.2.1. Klaszteranalízis

A munkám egy részét képezte a Dél-Alföld rétegvizeinek nyomelemeloszlásában fontos szerepet játszó geokémiai folyamatok meghatározása. Mivel a vizsgált területen a rétegvíz minősége nyomelemtartalma alapján nem homogén (6/a,b. ábra), ezért feltételezhető, hogy nem ugyanazon geokémiai folyamatok határozzák meg a nyomelemkoncentráció alakulását a teljes területen és mélységintervallumban. Ezért az általam vizsgált területet először azonos vízminőségű egységekre osztottam fel. A vizsgált kutak csoportosítását a nyomelemváltozók nagy száma miatt *klaszteranalízissel* végeztem el. A *klaszteranalízis* (Sváb 1979, Le Maitre 1982) egy olyan többváltozós matematikai statisztikai módszer, amely lehetőséget ad a változók együttes hatásának figyelembe vételével a változók szempontjából leghomogénebb csoportok létrehozására. Az osztályozás alapját a mérési eredmények hasonlósága, vagy valamilyen értelemben vett közelsége képezi. A csoportosítás eredményeképpen ugyanazon osztályba kerülő

egyedek közös tulajdonságait és más csoportoktól való különbözőségének okát nem ismerjük, így a csoportosítás célja a csoportot alkotó egyedek közötti kapcsolat, oksági összefüggés megkeresése. Ha a mérési eredmény mindössze két változót tartalmaz, az összes mérési eredményt síkbeli koordináta-rendszerben ábrázolva, a csoportok vizuálisan is felismerhetőkké válnak. A komponensek nagyobb szám esetén ez a módszer azonban nem alkalmazható, az ábrázolást ugyanis N darab változó esetén N -dimenziós térben kellene elvégezni.

Az adatok feldolgozását *SPSS/PC + V4.0* (1990) számítógépes programmal végeztem. A program lehetővé teszi a többváltozós statisztikai módszerekkel, többek között klaszteranalízissel történő adatfeldolgozást. A klaszteranalízishez a program *hierarchikus klaszterező eljárás*, azon belül különböző *agglomeratív módszerek* felhasználására ad lehetőséget. Agglomeratív módszerek esetén a p elem csoportosítása egymás után következő egyesítések sorozatán keresztül valósul meg, végeredményül pedig egyetlen olyan klasztert kapunk, amely tartalmazza valamennyi p elemet. A klaszterezés során kapott eredmény egy *dendrogrammon* szemléltethető. A dendrogram egy két dimenziós diagram, amely azokat az egyesítéseket mutatja be, amelyeket az egyes - egymást követő - szinteken végzünk el. A módszer azokat az egyedeket, vagy egyedek azon csoportjait egyesíti egy adott szinten, amelyek valamilyen távolságdefiníció alapján a legközelebb vannak egymáshoz, vagy a leghasonlóbbak. A hasonlóság jellemzése *korrelációs együtthatókkal* történik, amely két változó közötti kapcsolatot méri. Kéttengelyes koordináta-rendszerben az X_1 és X_2 változó egy pontot határoz meg. A két koordináta a pont vektoraként írható fel. A két tengely által közrezárt α szög koszinusza a két változó *korrelációs koefficiense*. Ha a két változó nem korrelál, akkor a két tengely 90° -ot zár közre, ezért a korrelációs koefficiense a nullával egyezik meg. A három-dimenziós térben két pont $A(a_1, a_2, a_3)$ és $B(b_1, b_2, b_3)$ közötti távolság definiálható az *Euklideszi távolsággal*

$$d(A, B) = \sqrt{\sum_{i=1}^3 (a_i - b_i)^2},$$

illetve az N -dimenziós térben a háromdimenziós térbeli Euklideszi távolságdefiníció általánosított alakjával is. A matematika mértékelmélete ezt a definíciót úgy általánosította, hogy a koordinátakülönbségek négyzete helyett tetszőleges kitevőt engedélyez ugyanazon gyökkitevő mellett. Az egyes agglomeratív módszerek közötti különbség abból ered, hogy eltérő módon

definiálja az egyed és egy több egyedet tartalmazó csoport közötti, vagy egyedek két csoportja közötti távolságot, illetve hasonlóságot.

Egyszerű lánc módszer: a csoportok közötti távolságot a csoportok legközelebbi tagjainak távolságával definiálja. Elsőként azokat a csoportokat vonja össze, amelyekre ez a távolság a legkisebb.

Teljes lánc módszer: a csoportok közötti távolságot a csoportok legtávolabbi egyedpárjai közötti távolsággal definiálja.

Centroid módszer: a csoportok közötti távolságot a csoportok középpontja közötti távolsággal definiálja.

Csoportátlag módszer: a csoportok közötti távolságot a két csoport egyedpárjai közötti távolságok átlagaként határozza meg.

A fent említett módszerek mind hasonlósági-, mind távolságmérték választása esetén is alkalmazhatóak. A program hasonlóságimérték választásakor a változók közötti korrelációs mátrixot számolja, ugyanakkor lehetőséget ad az Euklideszi távolságmetrikán kívül az úgynevezett " city-block " távolságmérték használatára is, ami két pont közötti távolságot a változók különbségeinek abszolútérték összegeként definiálja.

Az általam vizsgált 108 kút nyomelem tartalma (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Si , Al^{3+} , As , Fe , Mn és Zn^{2+}) és a kutak helykoordinátái alapján történő klaszteranalízisét az agglomeratív módszerek közül a csoportátlag módszerrel végeztem. Feltételeztem, hogy a nyomelem változók egymástól nem függetlenek, ezért a hasonlóságimértéket alkalmaztam. A változók mért koncentráció értékében több nagyságrendnyi eltérés adódott, ezért a változók standardizált értékeit használtam fel a számoláshoz. A leképzés során a transzformált változók egyes komponensei az alábbi összefüggés alapján állíthatók elő:

$$X_{ij} = \frac{a_{ij} - \bar{a}_j}{S_j}.$$

Egy változó i, j-edik komponensének standardizált értékét (X_{ij}) úgy kapjuk meg, hogy a változó i, j-edik komponenséből (a_{ij}) kivonjuk a j-edik oszlop átlagát (\bar{a}_j) és a különbséget a j-edik oszlop szórásával (S_j) osztjuk. Mivel az általam használt agglomeratív eljárás eredménye, a dendrogram nem tartalmaz olyan mutatót, amely világosan jelzi a csoportok számát, ezért minden egyes szinten számoltam valamennyi csoportra a csoportba tartozó vízminták nyom- és főelem

koncentrációjának átlagát és szórását. A csoportok egyesítését azon a szintem hagytam abba, ahol a következő csoportösszevonás nagy változást eredményezett volna a vizsgált paraméterek átlagában és szórásában.

4.2.2. Eloszláshipotézis vizsgálata

Célom volt az egyes klasztereken belül a rétegvíz nyomelemkoncentrációjának a kialakításában résztvevő geokémiai folyamatok meghatározása, továbbá, hogy az egyes folyamatok milyen kémiai paramétereket milyen mértékben befolyásolnak. Ezeknek a kérdéseknek a megválaszolására *főkomponens analízist* alkalmaztam. Mivel a főkomponens analízis csak olyan változókkal végezhető el egy csoporton belül, amelyek eloszlása a vizsgált csoportban normális, vagy normális eloszlással közelítőleg leírható, ezért második lépésben a csoportokat alkotó vízminták kémiai paramétereinek (alkalinitás, pH, KOI, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , Al^{3+} , As, Fe, Mn, Si) normalitását vizsgáltam.

A *tapasztalati (empirikus)* és *elméleti eloszlásfüggvény* közötti eltéréseket, vagyis az eloszláshipotézis teljesülését rajzi úton (Gauss-papíron), illetve számolással, összehasonlító próbák segítségével határozhatjuk meg (Kemény, Deák 1993, Füst 1997). A munkámban a számszerű eredményt adó módszerek közül a *Kolmogorov-féle egymintás próbát* alkalmaztam. A módszer az N számú mintából képzett elméleti $F(x)$ és empirikus eloszlásfüggvény $F(x)_{\text{emp}}$ maximális eltéréseinek abszolút értékét (D) veszi alapul.

$$D = \max[F(x)_{\text{emp}} - F(x)]$$

Ha az így számított eltérés meghaladja a 3. *Mellékletben* található kritikus értéket (D_{krit}), akkor el kell utasítani a változó normális eloszlására tett hipotézist. Az empirikus eloszlásfüggvény meghatározásához a vizsgált nyomelemváltozókkal (valószínűségi változókkal) *gyakorisági hisztogrammot* szerkesztettem. Derékszögű koordináarendszer x tengelyén a vizsgált változó N számú mérése során felvett koncentrációértékeit osztályokba soroltam. Az egyes osztályok Δx intervallummal, más néven *osztályszélességgel* jellemezhetők. Minden osztályintervallum rendelkezik egy *alsó* (x_a) és *felső határral* (x_f). Ezt követően az intervallumok fölé olyan téglalapot rajzoltam, amely magassága az intervallumba eső elemek számával, *gyakoriságával* egyezett meg. Az egyes osztályokhoz tartozó gyakoriság és az összes mérés számának (N) a hányadosa a *relatív gyakoriságot* eredményezi. A relatív gyakoriságot az osztályszélesség

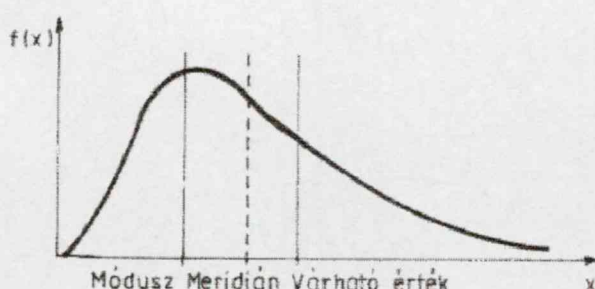
függvényében ábrázolva kapjuk a *relatív gyakorisági hisztogrammot*. A mérések számának növelése és az osztályszelesség csökkentése a *valószínűség-sűrűségfüggvényt*, $f(x)$ -et eredményezi. Normális eloszlás sűrűségfüggvénye a változó várható értékére szimmetrikus, a sűrűségfüggvény mediánja és módusza megegyezik a várható értékkel. *Várható értéken* a végtelen számú mérés esetén számított átlagértéket értjük. *Medián* az az érték, amelynél nagyobb a valószínűségi változó ugyanolyan valószínűséggel vesz fel, mint kisebbet (5. ábra). Az N számú mérés esetén a változó leggyakrabban, legnagyobb valószínűséggel előforduló értéke a *módusz*. A valószínűségi változó empirikus eloszlásfüggvénye $F(x)_{\text{emp}}$ a kumulált relatív gyakoriság x függvényében történő ábrázolásával állítható elő. A *kumulált relatív gyakoriság* annak a relatív gyakorisága, hogy a valószínűségi változó x_1 -t, vagy annál kisebb értéket vesz fel. Az $F(x)_{\text{emp}}$ értékét minden egyes osztályra számoltam, amelyet az osztály intervallum felső határához (x_f) tartozó kumulált relatív gyakorisággal vettem azonosnak. Az elméleti eloszlásfüggvény $F(x)$ értékeinek a meghatározásához egy új változó bevezetése szükséges (u). Az u változót az egyes osztály intervallumok felső határának (x_f) a standardizálásával képezzük:

$$u = \frac{x_f - \bar{x}}{s}.$$

\bar{x} = a változó várható értéke

s = szórás

Az elméleti eloszlásfüggvény $F(x)$ értékét az u változó függvényében a 2. *Melléklet*ből kerestem ki, majd képeztem az $F(x)_{\text{emp}} - F(x)$ különbségét. A különbségek abszolútértékét véve alapul, a legnagyobb értéket hasonlítottam össze a D_{krit} -al. Ha a maximális különbség kisebb mint a kritikus érték, akkor a változó normális eloszlására tett hipotézist a Kolmogorov-próba 95%-os valószínűségi szinten elfogadta.



5. ábra: Egycsúcsos eloszlás módusza, mediánja és várható értéke

4.2.3. Főkomponensanalízis

A főkomponensanalízis egy többváltozós sajátérték számításra épülő matematikai módszer, amellyel a vizsgált változók csoportosítását végezhetjük el a változók közötti korreláció alapján (Sváb 1979, Le Maitre 1982). Főkomponensanalízissel felismerhető, hogy a vizsgált változók közül melyek tartoznak össze, hány ilyen változócsoporthoz létezik, az egyes csoportokon belül mennyire szoros a változók összefüggése, illetve milyen irányú, pozitív vagy negatív ez a kapcsolat. Ugyanakkor lehetővé teszi az összes változó korrelációs rendszerének egyidejű áttekintését is. A főkomponensanalízissel a mért változókból mesterséges *főkomponensváltozókat* (főkomponenseket) hozunk létre. A főkomponensváltozók a vizsgált változók lineális kombinációjaként állíthatók elő. A főkomponensek száma felvilágosítást ad arra, hogy a vizsgált változók hány csoportot alkotnak a változók korrelációs rendszerét véve alapul. Az eredményül kapott változócsoporthoz mögött gyakran felismerhető egy szakmailag jól értelmezhető közös okváltozó, *háttérváltozó*. Az egyes főkomponensekben belül a vizsgált változók és a főkomponensváltozók közötti korrelációt fejezik ki a *főkomponenssúlyok* (a_{ij}). Főkomponenssúlyok alapján eldönthető, hogy mely változók tartoznak össze egy változócsoporthoz belül, illetve a háttérváltozók milyen változókat, milyen mértékben befolyásolnak. Azonban gyakran a vizsgált változó főkomponenssúlya több főkomponensben szóródik szét, így a változót egyetlen főkomponenssel értelmezni nem lehet. Mivel a főkomponenssúlyok a változók térbeli helyzetének koordinátái, ebben az esetben a vizsgált változó főkomponenssúlya több tengelyre, illetve tengelyek által közrefogott szektorokra oszlik meg. A tengelyek elforgatásával előteremthető olyan helyzet, amely során a tengelyek áthaladnak a változócsoporthoz. Az azonos csoportba tartozó változók főkomponenssúlyai a közös főkomponensben a -1-hez vagy a +1-hez, a többi főkomponensben a 0-hoz közelítenek. Az általam használt SPSS + V4.0 számítógépes statisztikai program lehetőséget ad nemcsak a forgatás nélküli főkomponensanalízis alkalmazására, hanem a tengelypárok *Varimax módszerrel* történő derékszögű forgatására is. A Varimax kritérium szerint az a_{ij}^2 négyzetes súlyok oszloponkénti varianciáinak összege minimum.

A klaszterezés során kapott csoportok közül azon csoportok, amelyeknek az elemszáma a vizsgált paraméterek számát (15) nem haladta meg a főkomponensanalízisből kimaradtak. A megmaradt csoportokon belül, csak azokat a kémiai paramétereket használtam fel a főkomponensanalízishez, amelyekre a normális eloszlásra tett hipotézis teljesült. A számítógépes

statisztikai program segítségével a főkomponenssúlyok mellett számoltam az egyes főkomponensváltozókhoz tartozó *sajátértéket* (λ) is. A sajátértékek ismeretében kiszűrhetők azon főkomponensek melyek nem játszanak fontos szerepet a változók variáciájában. Ezen főkomponensváltozók sajátértéke nem éri el az 1-et.

4.2.4. Korrelációanalízis

Korrelációanalízissel a változók egymásközi korrelációját, kapcsolatát lehet mérni számszerűen. A számolás eredményeképpen a korrelációs koefficienseket tartalmazó *korrelációs mátrixot* kapjuk, amely oszlop és sor száma a vizsgált paraméterek számával egyezik meg. Két változó, i és j független egymástól, ha a korrelációs együtthatójuk (r_{ij}) a nullával egyezik meg. A korrelációs koefficiens 1-nél nagyobb értéket nem vehet fel.

5. Geokémiai modellek és modellezés

Plummer és munkatársai (1982) által kidolgozott geokémiai reakció modellek alkalmasak a felszín alatti vizek kémiai összetételváltozásának a tanulmányozására egy vízáramlási rendszeren belül. Reakció modellek segítségével lehetőség nyílik annak a meghatározására, hogy a kőzet-víz kölcsönhatás eredményeképpen, mely ásványok milyen mennyiségben oldódnak vagy válnak ki a felszín alatti vízből, milyen kémiai reakciók módosítják felszín alatti víz összetételét a víz folyási útja mentén, illetve ezek a kémiai reakciók milyen körülmények között játszódnak le. Plummer (1984) geokémiai modellezés két módját különbözteti meg. "Inverz" modellezés során a felszín alatti víz kémiai összetételének változásából következtetünk a rendszerben lejátszódott geokémiai reakciókra. Mivel a modellezéshez a kémiai paraméterek mért értékeit használjuk fel, így olyan esetben alkalmazható ez a módszer, amikor a kémiai adatok rendelkezésünkre állnak. A "Forward" modellezés során első lépésben feltételezzük bizonyos geokémiai reakciók lejátszódását a kőzet-víz rendszerben, majd a feltételezett folyamatokból számítjuk a víz összetételét.

Három geokémiai modell (Plummer et al. 1982) állt rendelkezésemre a vízáramlási rendszerekben lejátszódó geokémiai folyamatok szimulálására. Az első modell a több ásvánnyal vagy gázzal egyidejűleg egyensúlyban lévő víz ásványok szempontjából való telítettségét számolja, a második modell a tömegegyensúlyon, a harmadik modell a feltételezett kémiai reakciók lejátszódása során kialakult vízösszetétel számolásán alapszik. Az első modell segítségével számolható a vízben jelenlevő ionfajták megoszlása, molalitása és aktivitása, valamint egy vagy több ásvánnyal, gázzal egyensúlyban levő víz adott ásványra vonatkozó telítettségi indexe. A telítettségi index (SI) alapján megítélhető, hogy a vizsgált ásványra nézve mely folyamatok lejátszódása lesz termodinamikailag kedvezőbb a vizsgált ásvány-víz rendszerben, azaz mely ásványok fognak oldódni, illetve kiválni az oldatból. (Parkhurst et al. 1990). A modell alapján számolható a víz és ásvány fázis közötti anyagátmenet nagysága.

$$SI = \log IAP - \log K$$

IAP: ionaktivitások szorzata

K: egyensúlyi állandó

Ha $SI = 0$, a víz és az adott ásvány egyensúlyban van. Ha $SI < 0$ a víz alultelített az adott ásványra vonatkozólag, további ásvány oldódással érheti el a rendszer a termodinamikailag legkedvezőbb állapotot, az egyensúlyt. Ha $SI > 0$ a víz túltelített, ebben az esetben az ásvány és a vele érintkező

víz között az egyensúly a vizes közegből történő ásványkivállással valósulhat meg. A számolás ionaktivitásokkal történik.

$$a_i = \gamma_i m_i$$

a_i = az i -edik ionfajta aktivitása

γ_i = az i -edik ionfajta aktivitási együtthatója

m_i = az i -edik ionfajta molalitása

Az aktivitási együttható az ionerősségből a Davies formulával számolható:

$$\log \gamma_i = -0,5 z_i^2 \left\{ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 I \right\}$$

$$I = 0,5 \sum m_i z_i^2$$

I = az oldat ionerőssége

z_i = az i -edik ionfajta iontöltése

Az oldatban jelenlevő ionfajták aktivitásának a számolásához figyelembe kell venni az oldatban jelenlevő összes szabad iont, asszociációs ionpárokat és a töltéssel nem rendelkező részecskéket is. Tömegmegmaradás és a tömeghatás törvénye alapján végezzük a számolást, feltételezve, hogy az oldatban jelenlevő minden egyes elem tömege, illetve az oldatban jelenlevő ionfajták töltésszáma állandó. N számú elemet tartalmazó oldatra a töltés és tömeg állandóság miatt $N + 1$ számú egymástól független egyenlet írható fel. Mivel az oldatban egyes elemek különböző ionfajták formájában vannak jelen, az ismeretlenek száma nagyobb mint $N + 1$. A probléma matematikailag csak akkor oldható meg, ha az ismeretlenek száma nem haladja meg a rendelkezésre álló egyenletek számát. Mivel az egyes ionfajták egymásból levezethetők, az egyensúlyi állandók ismeretében a tömeghatás törvényét felírva az ion párokra az ismeretlenek száma $N + 1$ -re csökkenthető. Analitikai nehézségek miatt azonban az oxigénre és hidrogénre vonatkozó tömegállandóságot, ebből adódóan az oldatra vonatkozó töltésállandóságot kifejező egyenletet sem lehet felírni, így az $N + 1$ számú egyenlet helyett csak $N - 2$ számú egyenlet áll rendelkezésre az egyes ionfajták aktivitásának a számolásához. A hiányzó egyenletek kiküszöbölését és a számolás véghezvitelét teszi lehetővé, hogy a víz tömegét 1 kg-nak választva (molalitásban számolva) a mért elem koncentrációkon kívül megadjuk az oldat pH és E_h értékét is.

A tömegegyensúlyi modell lehetőséget ad annak a felismerésére, hogy egy áramlási rendszer két pontja között milyen geokémiai folyamatok módosítják a vízminőséget, illetve mely ásványok, milyen mennyiségben oldódnak vagy válnak ki a vízből. Ez a modell az első modellhez hasonlóan inverz módon, kémiai analízis eredményét felhasználva szimulálja az áramlási rendszerben lejátszódó geokémiai folyamatokat. A modell a víz és ásvány fázisok közötti anyagátmenetet (α_p) számolja, feltételezve hogy a víz áramlási útja mentén egy adott elem koncentrációjában bekövetkező változás megegyezik az elem oldatból kiváló vagy az ásvány fázisból oldatba kerülő moláris mennyiségének az összegével:

$$\Delta m_i = \sum_{p=1}^P b_{pi} \alpha_p$$

Δm_i : az i-edik elem koncentrációváltozása

b_{pi} : az i-edik elem sztöchiometriai együtthatója a p-edik ásvány fázisban

α_p : az i-edik elem p-edik ásvány fázisba belépő vagy onnan kilépő móljainak a száma.

Ha az anyagátmenetet redoxfolyamat kíséri, akkor az oldat oxidációs állapota a víz áramlási rendszer két pontja között eltérő lesz. Mivel oldatokban a szabad elektron nincs a vízben oldott ionfajták között elektron átadás játszódik le, amely során az elektron átadásban résztvevő ionpárok oxidációs állapota megváltozik. Az i-edik elem p-edik fázisba történő anyagátmenete során az oldat oxidációs állapotában bekövetkező változása (ΔRS) az alábbi egyenlettel vehető figyelembe:

$$\Delta RS = \sum_{i=1}^I v_i m_i (2) - \sum_{i=1}^I v_i m_i (1) = \sum_{p=1}^P \mu_{pi} \alpha_p$$

v_i : az oldatban jelenlevő i-edik elem oxidációs száma

μ_p : a p-edik ásvány fázis oxidációs állapota

Ugyanakkor a modell nem ad felvilágosítást, hogy a feltételezett reakció termodinamikai szempontból lejátszódik vagy nem a vizsgált rendszerben.

Az inverz geokémiai modellekkel ellentétben, a "Forward" modellekkel mért kémiai adatok felhasználása nélkül számítható a víz összetétel, ha a közet-víz rendszerben hipotetikus geokémiai folyamatok lejátszódását feltételezzük. A "Forward" modelleknek két típusa különböztethető

meg: *reakció-modell* és *reakció-transzport modell* (Appelo, Willemsen 1987). A *reakció-modell* a felszín alatti vízösszetétel számolásához a tömegmegmaradás és tömeghatás törvényét használja fel. Első lépésben, kezdeti feltételként a kiindulási vízösszetétel megadása szükséges, majd ezt követően minden olyan reverzibilis és irreverzibilis folyamaté, amely a vizsgált kőzet-víz rendszerben feltételezhetően lejátszódik. A felszín alatti víz összetételére vonatkozó mérési eredmények ismeretében a modell alkalmazható azon geokémiai folyamatok azonosítására is, amelyek az adott vízösszetétel kialakításában feltételezhetően fontos szerepet játszanak.

Reakció-transzport modellek nemcsak a kőzet-víz között lejátszódó geokémiai folyamatok, mint pl: ioncsere folyamatok szimulálására, hanem transzport folyamatok tanulmányozására is alkalmasak. A modell alapján az ioncsere során módosult víz és az ioncserélő összetétele is számolható az idő és hely függvényében. A számolást a modell a tömegmegmaradás és tömeghatás törvénye alapján végzi.

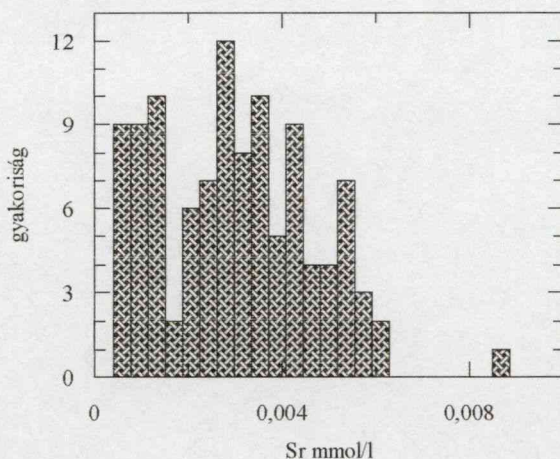
6. Számítógépes geokémiai programok

A munkám során a kőzet-víz rendszerben lejátszódó geokémiai folyamatok modellezésére két számítógépes programot (*PHREEQE* 1980, *PHREEQM* 1988) használtam fel. Mindkét program "Forward" modellezéssel, saját termodinamikai adatbázisának a felhasználásával, amely egyensúlyi állandókat és ezek hőmérsékletfüggésének számolásához szükséges entalpia értékeket tartalmazza, számolja a pH-t, redoxpotenciált és az egyes ionfajták megoszlását a vizsgált vízben, valamint a víz különböző egyidejűleg több ásvánnyal, illetve gázfázissal való egyensúlya esetén a telítettséget az adott ásványok szempontjából, illetve a víz összetételét nyitott vagy zárt rendszer esetén. Egyensúlyi folyamatokon kívül a rendszerben további irreverzibilis folyamatokat vagy hőmérsékletváltozást feltételezve a programokkal számolható a vízösszetétel változása, illetve az egyensúly eléréséhez szükséges anyagátmenet különböző fázisok között. A *PHREEQM* ezen túlmenően lehetőséget ad egydimenziós transzportfolyamatok és eközben lejátszódó ioncsere, ásvány kiválás és oldódás modellezésére is. Számolja a víz folyási útja mentén kialakult vízösszetételt, valamint az ioncserében résztvevő agyagásvány felületén cserepozícióban lévő kation eloszlást is.

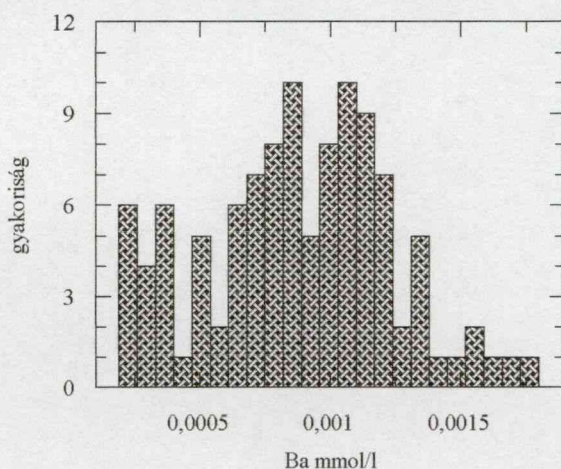
7. Eredmények

7. 1. Klaszteranalízis eredménye

A 108 kutat figyelembe véve az egyes nyomelem komponensekre elkészített gyakorisági hisztogram alapján - amelyekből a Sr^{2+} és Ba^{2+} koncentráció hisztogramjait a 6/a,b. ábra mutatja be - megállapítható, hogy a Dél-Alföld területén a víz minősége nyomelemek szempontjából nem homogén, ezért a vízösszetételt meghatározó folyamatok tanulmányozásához először azonos vízminőségű csoportokat különítettem el.



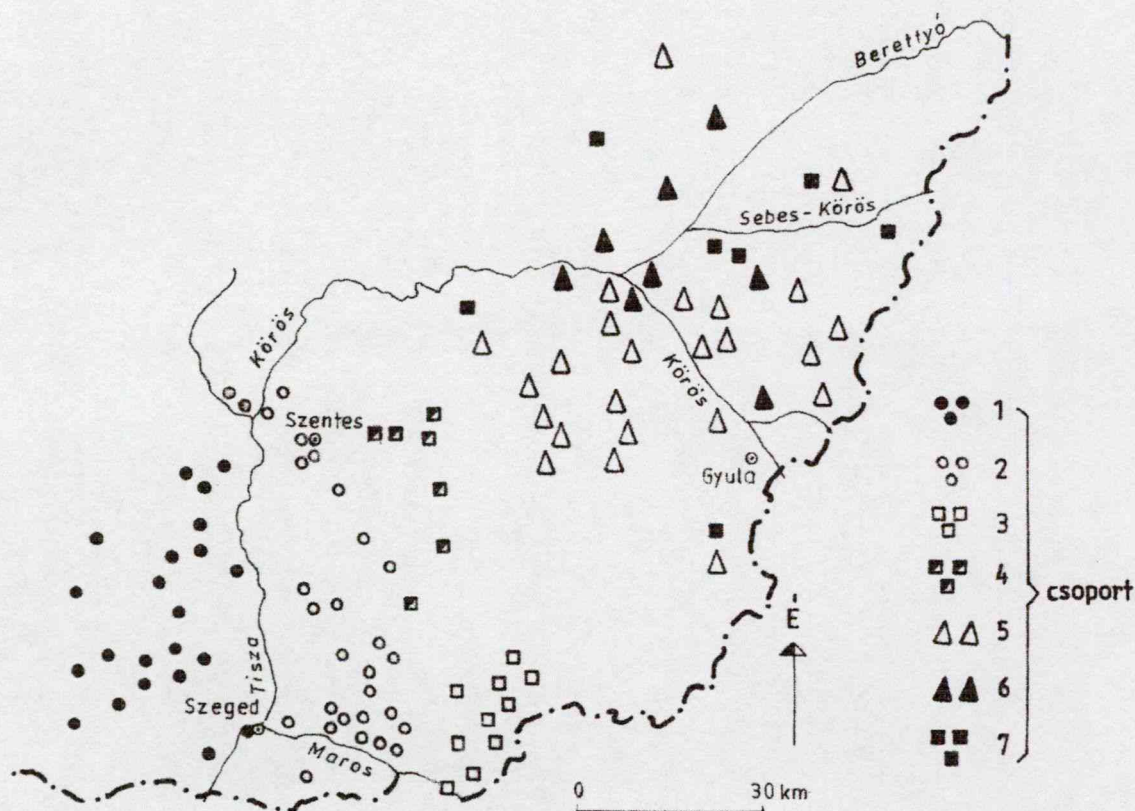
6/a. ábra: A Sr^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



6/b. ábra: A Ba^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja

A vizsgált 108 vízminta klaszteranalízissel történő csoportosítása, ha változóként a kutak nyomelem (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Si , Al^{3+} , As , Fe , Mn és Zn^{2+}) koncentrációját és a kutak helykoordinátáját tekintjük, hét eltérő vízminőségű csoportot eredményezett.

A klaszteranalízissel kapott csoportok területi elhelyezkedése az 7. ábrán, az egyes csoportokat jellemző kémiai paraméterek átlaga, szórása, minimális és maximális értéke az 1/a,b,c. táblázatban van feltüntetve.

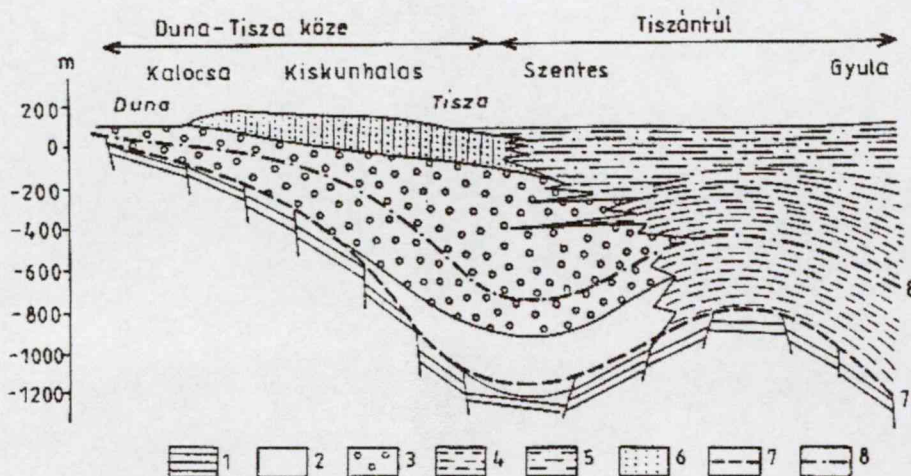


7. ábra: A klaszteranalízissel kapott eltérő kémiai összetételű csoportok területi elhelyezkedése

Az 1. és 2. csoport területileg a Duna üledékein, a 3. és 4. csoportot alkotó 17 kút az Ős-Tisza és mellék folyói által lerakott üledéken (8. ábra) helyezkedik el. Az 5., 6. és a 7. csoportba tartozó kutak a Körös medence rétegvizeit csapolják meg. A 5. és a 6. csoport mélység alapján is elkülönül egymástól. A 7. csoportba tartozó kutak vizeiben kimutatható volt az aluminium tartalom.

Az általam kapott csoportok területi elhelyezkedése eltérést mutat a vizsgált területről származó vízminták főelem (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) tartalma alapján kapott klaszterek területi elhelyezkedésétől (Hrabovszki, Varsányi 1998). A főelemekkel végzett klaszteranalízis a Duna üledékein három eltérő vízminőségű csoportot, a Körös medencében egy csoportot eredményezett.

A nyomelem klaszterek közül az 1. és 2. csoport területileg jó egybeesést mutat a főelemek alapján kapott csoportokkal.

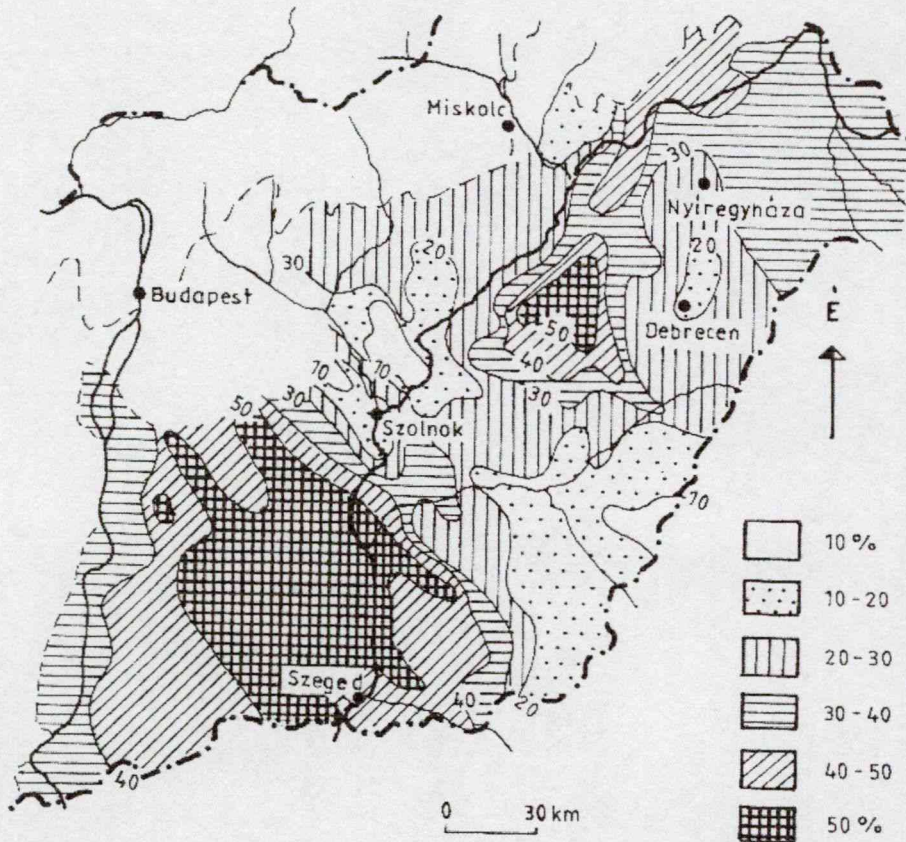


8. ábra: Dél-Alföld levantei és pleisztocén feltöltődése (Molnár, 1977)

1. Felsőpannóniai, 2. Duna-vízvidéki, 3. Dunai folyóvízi, 4. Ős-Tisza-vízvidéki, 5. Tisza-vízvidéki, 6. Eolikus üledék, 7. Pliocén - Pontusi határ, 8. Pleisztocén - Pliocén határ.

Mivel a Körös medence rétegvizeinek nyomelem koncentrációja alapján végzett klaszteranalízissel három eltérő vízminőségű csoportot kaptam eredményül, ezért a nyomelem tartalom szempontjából a Körös medence pleisztocén rétegvize nem tekinthető homogénnek. Mindezekből feltételezhető, hogy ezen a területen a rétegvizek nyom- és főelemeinek a dúsulását eltérő geokémiai folyamatok szabályozzák.

Összehasonlítva a hat csoport átlagos kémiai összetételét (1/a,b,c. táblázat) az átlagértékek azt mutatják, hogy a Duna üledékeiben a vízminőséget kevés oldott anyag tartalom jellemzi, mind a főelem mind a nyomelemek szempontjából. Ennek egyik lehetséges magyarázata, hogy a felszín alatti víz áramlási sebessége fontos szerepet játszik a vizek oldottanyag tartalmának a kialakulásában. A három vízföldtani terület összehasonlítva a Duna üledékeiben a homok tartalom nagyobb, mint az Ős-Tisza és a Körös medence üledékeiben (9. ábra). A durvább szemcseösszetételű dunai üledékekben a vízáramlása gyorsabb, mint az Ős-Tisza és Körös finomabb szemcséjű üledékeiben. Másrészt feltételezhető, hogy a Duna üledékeiben az eredeti pórúsvíz kicserélődött a pleisztocén végén, holocén elején bekövetkezett paleoklimatikus és tektonikai események hatására, melynek következtében a víztartó rendszerben egységes kémiai összetételű, kis oldott anyag tartalmú víz került (Varsányi, 1994).



9. ábra: A dél-alföldi édesvizet tartalmazó üledéksor homok százaléka (Erdélyi és mtsai, 1972)

Az üledékben felhalmozódott szerves anyag mennyisége az üledék szemcseméretével korrelál (Barcelona, 1980). A homokosabb, durvább szemcséjű üledékekben az ülepedés utáni nagy mikrobiológiai aktivitás következtében – amelyet az oxidatív környezet segít elő – az üledékbe került szerves anyag bomlása sokkal számottevőbb, mint a finomszemcsés, agyagos, iszapos üledékekben. Ezért a durvább szemcséjű üledékekben lényegesen kisebb a szerves anyag felhalmozódás. Az üledék szerves anyagának a degradációja során széndioxid mellett vízoldható szerves anyag is képződik, amelynek mennyisége a kémiai oxigénigénnyel (KOI) arányos (Varsányi, 1985). Összehasonlítva a Ny-K-i irányba elhelyezkedő 1., 2., 3. és az 5. csoport átlagos kémiai oxigénigényét elmondható (1/a,b,c. táblázat), hogy a vizek KOI tartalma nő az édesvizet tartalmazó üledéksor homokszázalékának a csökkenésével (9. ábra).

A 10. ábra alapján az 1. csoportba tartozó kutak területileg ugyanannak a vízáramlási rendszernek az átmeneti, a 2. csoport kútjai a megcsapolási területén helyezkednek el. A mélységi vizek fő- és nyomelem összetétele a beszivárgás helyétől a megcsapolás területéig változik. Ez elsősorban a felszín alatti víz összes oldott anyag tartalmának növekedésében, a kalciumion

		Duna üledéke							
		1. csoport				2. csoport			
		átlag	szórás	minimum	maximum	átlag	szórás	minimum	maximum
Alk.	meqv./l	5,23	0,45	4,50	6,10	6,42	2,06	5,00	13,90
KOI	mg/l	1,79	0,66	0,80	3,50	2,56	0,90	1,30	4,60
pH		7,59	0,13	7,30	7,80	7,80	0,18	7,40	8,10
Cl ⁻	mmol/l	0,09	0,03	0,06	0,17	0,16	0,17	0,08	0,87
Na ⁺	mmol/l	0,95	0,22	0,60	1,38	3,55	3,50	1,17	6,58
Ca ²⁺	mmol/l	1,41	0,15	1,13	1,70	0,70	0,35	0,12	1,39
Mg ²⁺	mmol/l	0,94	0,11	0,79	1,15	0,53	0,28	0,08	1,13
Ba ²⁺	mmol/l	0,00110	0,00025	0,00051	0,00145	0,00082	0,00034	0,00020	0,00174
Sr ²⁺	mmol/l	0,00400	0,00070	0,00250	0,00540	0,00350	0,00170	0,00040	0,00600
As	mmol/l	0,00010	0,00010	0,00000	0,00035	0,00050	0,00040	0,00003	0,00173
Fe	mmol/l	0,00480	0,00200	0,00170	0,00106	0,00250	0,00180	0,00040	0,00830
Zn ²⁺	mmol/l	0,00014	0,00010	0,00000	0,00044	0,00018	0,00010	0,00006	0,00040
Mn	mmol/l	0,00080	0,00020	0,00052	0,00113	0,00065	0,00020	0,00015	0,00094
Li ⁺	mmol/l	0,00050	0,00020	0,00020	0,00130	0,00084	0,00040	0,00030	0,00210
Si	mmol/l	0,450	0,042	0,380	0,545	0,354	0,042	0,264	0,439
Al ³⁺	mmol/l	0,00				0,00			
T	°C	20,5	2,5	16,0	26,0	24,1	3,5	18,0	30,0
logP _{co2}		-2,14	0,13	-2,38	-1,89	-2,28	0,16	-2,56	-1,91
mélység	m	313,8	80,0	200,0	500,0	354,4	104,0	174,0	605,0
minta-szám		21				31			

1/a. táblázat: A dunai üledék rétegvízének átlagos kémiai összetétele



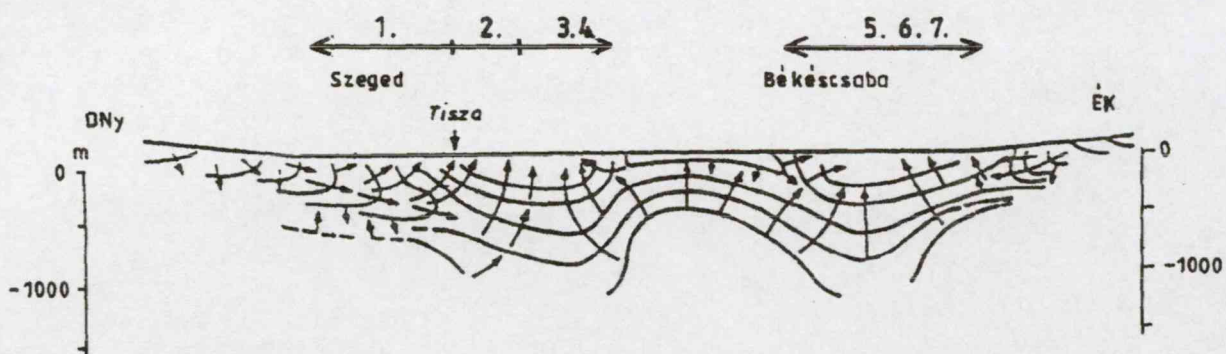
		Ős-Tisza üledéke							
		3. csoport				4. csoport			
		átlag	szórás	minimum	maximum	átlag	szórás	minimum	maximum
Alk.	meqv. /l	12,02	3,57	7,60	16,40	11,12	3,00	7,40	14,20
KOI	mg/l	8,20	1,87	4,70	10,70	4,87	1,46	3,30	7,30
pH		8,07	0,20	7,80	8,30	7,92	0,24	7,70	8,30
Cl ⁻	mmol/l	0,30	0,24	0,11	0,90	0,50	0,37	0,08	0,96
Na ⁺	mmol/l	10,95	3,03	7,19	14,80	11,17	3,18	7,13	15,12
Ca ²⁺	mmol/l	0,36	0,26	0,12	0,83	0,16	0,07	0,09	0,26
Mg ²⁺	mmol/l	0,34	0,27	0,09	0,85	0,17	0,09	0,09	0,31
Ba ²⁺	mmol/l	0,00059	0,00037	0,00022	0,00123	0,00046	0,00020	0,00025	0,00077
Sr ²⁺	mmol/l	0,00221	0,00200	0,00050	0,00590	0,00094	0,00040	0,00050	0,00150
As	mmol/l	0,00016	0,00020	0,00000	0,00049	0,00086	0,00060	0,00040	0,00208
Fe	mmol/l	0,00276	0,00160	0,00130	0,00600	0,00133	0,00067	0,00080	0,00270
Zn ²⁺	mmol/l	0,00026	0,00032	0,00002	0,00104	0,00003	0,00002	0,00001	0,00007
Mn	mmol/l	0,00074	0,00100	0,00024	0,00371	0,00016	0,00008	0,00003	0,00030
Li ⁺	mmol/l	0,00112	0,00052	0,00040	0,00180	0,00125	0,00042	0,00060	0,00180
Al ³⁺	mmol/l	0,000				0,000			
Si	mmol/l	0,34	0,03	0,29	0,38	0,29	0,02	0,26	0,32
T	°C	21,0	3,9	15,0	26,0	28,0	2,4	24,0	30,0
logP _{co2}		-2,28	0,30	-2,67	-1,92	-1,46	1,44	-3,52	0
mélység	m	243,5	104,5	98,0	400,0	409,6	44,4	333,0	450,0
minta-szám		10				7			

1/b. táblázat: Az Ős-Tisza üledéken elhelyezkedő kutak vizének átlagos kémiai összetétele

		Körös medence											
		5. csoport				6. csoport				7. csoport			
		átlag	szórás	minimum	maximum	átlag	szórás	minimum	maximum	átlag	szórás	minimum	maximum
Alk.	meqv. /l	11,20	3,93	4,00	17,80	14,48	3,91	5,30	17,90	12,50	3,58	5,60	15,70
KOI	mg/l	10,98	6,96	1,30	24,00	2,96	1,23	1,50	5,40	6,31	6,37	1,50	20,00
pH		7,85	0,24	7,40	8,20	8,11	0,20	7,80	8,40	8,04	0,30	7,60	8,40
Cl ⁻	mmol/l	0,50	0,23	0,11	0,99	0,50	0,32	0,14	1,13	0,87	0,92	0,17	2,28
Na ⁺	mmol/l	9,56	8,32	1,26	44,60	13,79	3,99	4,95	17,03	11,89	4,75	2,10	16,99
Ca ²⁺	mmol/l	1,11	0,51	0,45	2,55	0,40	0,26	0,20	0,99	0,61	0,66	0,16	1,68
Mg ²⁺	mmol/l	0,65	0,31	0,30	1,62	0,28	0,25	0,05	0,83	0,28	0,30	0,05	0,85
Ba ²⁺	mmol/l	0,00091	0,00031	0,00034	0,00157	0,00115	0,00022	0,00082	0,00150	0,00100	0,00047	0,00044	0,00172
Sr ²⁺	mmol/l	0,00355	0,00151	0,00180	0,00870	0,00180	0,00103	0,00110	0,00420	0,00209	0,00162	0,00090	0,00450
As	mmol/l	0,00118	0,00062	0,00005	0,00240	0,00102	0,00017	0,00067	0,00120	0,00080	0,00049	0,00010	0,00160
Fe	mmol/l	0,01078	0,00889	0,00090	0,03400	0,00350	0,00217	0,00120	0,00750	0,00856	0,00598	0,00330	0,02010
Zn ²⁺	mmol/l	0,00062	0,00150	0,00000	0,00580	0,00009	0,00008	0,00001	0,00026	0,00056	0,00046	0,00016	0,00119
Mn	mmol/l	0,00204	0,00099	0,00059	0,00380	0,00065	0,00048	0,00032	0,00175	0,00101	0,00088	0,00027	0,00233
Li ⁺	mmol/l	0,00099	0,00089	0,00000	0,00280	0,00336	0,00148	0,00060	0,00570	0,00327	0,00204	0,00020	0,00650
Al ³⁺	mmol/l	0,000				0,00				0,0037	0,0011	0,0022	0,0053
Si	mmol/l	0,381	0,045	0,289	0,465	0,392	0,049	0,341	0,494	0,382	0,108	0,277	0,544
T	°C	17,8	0,7	10,0	25,0	33,8	3,1	21,0	50,0	35,9	8,0	15,0	65,0
logP _{co2}		-2,09	0,31	-2,88	-1,56	-2,17	0,32	-2,94	-1,87	-2,18	0,30	-2,65	-1,82
mélység	m	162,3	70,4	50,0	301,0	548,6	228,3	300,0	1030,0	555,1	459,1	75,0	1150,0
minta-szám		24				8				7			

I/c. táblázat: Körös medence rétegvízének átlagos kémiai összetétele

koncentrációjának csökkenésében, illetve a nátriumion koncentrációjának növekedésében nyilvánulhat meg egy vízáramlási rendszeren belül (Tóth, 1984). Összehasonlítva az 1. és 2. csoport fő- és nyomelem koncentrációinak átlagértékét az átmeneti területen elhelyezkedő kutak vizét kisebb oldott anyag, Cl^- , Na^+ , As, Li^+ tartalom jellemez, ugyanakkor ezen kutak vizeinek átlagos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe, Mn és Si tartalma nagyobb mint a 2. csoportot alkotó kutak vizeiben. A vízfolyás irányába - Ny-K-i irányba - a vizek átlagos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe, Mn, Si koncentráció értéke csökken, míg a Na^+ , As- és Li^+ -é nő.



10. ábra: A felszín alatti víz áramlásának lehetséges iránya a Dél-Alföld DNy-Ék irányú szelvényén Erdélyi, (1976) és a klaszteranalízissel kapott csoportok területi elhelyezkedése

Az Ős-Tisza és mellék folyói által lerakott üledéken elhelyezkedő 17 kút a dunai-üledékek vízfolyási rendszerétől eltérő vízáramlási rendszer kiáramlási területét csapolják meg. Ha a 3. és a 4. csoport átlagos kémiai összetételét hasonlítom össze (1/b. táblázat), mind a két csoport Na^+ tartalma magas. Lényeges különbség mutatkozik a két csoport átlagos mélysége és kémiai oxigénigénye (KOI) között. A sekélyebb rétegekből származó vízminták (3. csoport) átlagos kémiai oxigénigénye, kalcium, magnézium, bárium, stroncium, vas, cink, mangán és szilícium ionkoncentrációja nagyobb, mint a mélyebb rétegekből (4. csoport) származóké. A 4. csoport Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Mn és Si átlagos koncentrációja a legkisebb összehasonlítva a többi csoport átlagértékével.

A Körös medence üledékére eső 5., 6. és 7. csoport az 1., 2., 3. és 4. csoporttól eltérő vízáramlási rendszer területén helyezkedik el. Az innen származó rétegvizek oldott anyag tartalma nagy (1/c. táblázat). Ezen a területen elhelyezkedő üledékretegek homoktartalma a legkisebb, összehasonlítva a Duna és az Ős-Tisza üledékének a homokszázalékával (9. ábra). Az 5. és 6. csoport fő- és nyomelem koncentrációjának átlagértékeit véve alapul, a 300 m-nél sekélyebben

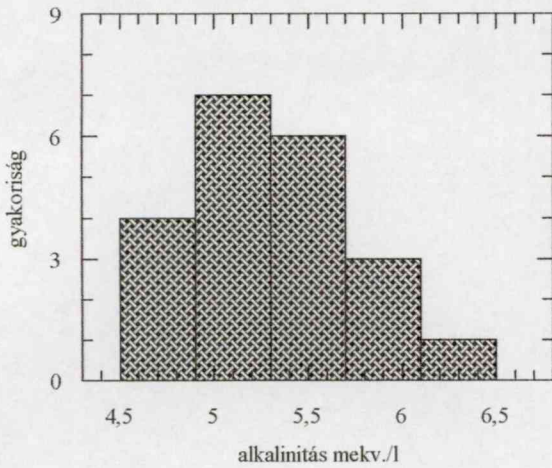
elhelyezkedő 5. csoport KOI, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , As, Fe, Zn^{2+} , Mn átlagos tartalma nagyobb, Na^+ -, Li^+ - Ba^{2+} -és Si-é kisebb, mint a 6. csoportba tartozó mélyebb rétegekből származó vizeké. Az 5. csoportot alkotó kutak vizeinek szerves anyag tartalma, As, Fe, és Mn koncentrációja a legnagyobb összehasonlítva a többi eltérő vízminőségű csoport átlagértékével. A 10. ábra alapján ezen a területen a felszín alatti víz a mélyebb rétegekből áramlik felfelé, a vízáramlás irányában ezen kutak vizeinek Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , As, Fe, Zn^{2+} , Mn tartalma nő, míg a Na^+ , Li^+ Si tartalma csökken. A 7.csoportba tartozó 7 vízminta átlagos mélysége közel azonos a 6. csoportéval, azonban a 7. csoport vizeinek átlagos KOI, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Fe, Zn^{2+} , Mn és Al^{3+} tartalma nagyobb, a Na^+ , Li^+ , Si és As koncentrációja pedig kisebb.

7.2. Normalitásvizsgálat eredménye

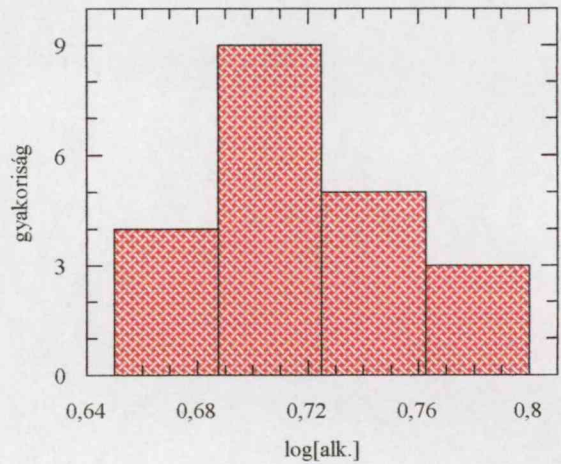
A klaszteranalízissel kapott hét csoportból csak azon csoportok kémiai paramétereivel végeztem el a hipotézisvizsgálatot, amelyek mintaszáma nagyobb, mint a vizsgált változók száma. Ezért az 1., 2. és az 5. csoport alkalinitás, KOI, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , As, Fe, Mn, és Si koncentrációnak, valamint a pH normalitását vizsgáltam. Az 1. vízminőségi csoportot jellemző alkalinitás, KOI, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , As, Fe, Mn, Si koncentrációkkal, valamint a pH-val gyakorisági hisztogramot szerkesztettem, amelyeket a 11/1-11/14. ábra mutat be. Az 1. csoport fő- és nyomelem változóinak a gyakorisági hisztogramjai alapján elmondható, hogy a Na^+ koncentráció eloszlása több móduszú, azaz nem homogén a csoporton belül (11/11. ábra). A Mn, As, Zn^{2+} koncentrációk eloszlása, amelyek közelítőleg exponenciális eloszlással írhatók le, különbözik az alkalinitás, pH, KOI, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe, Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ és a Si koncentráció eloszlásától. Feltételezhetően a Mn, As, Zn^{2+} és a Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Fe, Si felszín alatti vizekben történő dúsulását a Duna üledékeinek átmeneti területén eltérő geokémiai folyamatok szabályozzák. A pH, illetve az alkalinitás, KOI, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Fe és Si koncentráció gyakorisági hisztogramja nem szimmetrikus, ezért ezeknek a paramétereknek az eloszlása ilyen formában normális eloszlással nem közelíthető meg. Az eloszlás szimmetrikusabbá tehető logtranszformáció alkalmazásával (Sváb, 1979). A vízminták pH-jának, illetve az alkalinitás, KOI, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Fe és Si koncentráció logaritmusának a felhasználásával készítettem el a változók gyakorisági hisztogramját (12/1-12/10. ábra), és az így kapott gyakorisági hisztogramok alapján végeztem el a normalitásvizsgálatot Kolmogorov-módszerrel. A gyakorisági hisztogramról az egyes intervallumokba eső mintaszámot (n_i) és az osztályszélesség felső határát (x_f) olvastam le, majd ezt követően a relatív gyakoriságot, $f(x)_{\text{emp}}$ -t és a kumulált relatív gyakoriságot, $F(x)_{\text{emp}}$ -t számoltam. A vizsgált paraméterek eloszlását normálisnak tételeztem fel. A normális eloszlás összefüggéseivel (Füst, 1997) számoltam minden egyes paraméterre a várható értéket, szórást, mediánt és móduszt. Az elméleti sűrűségfüggvény számolásához bevezetett változót (u), az osztályszélesség felső határának (x_f) a standardizálásával képeztem. Az elméleti sűrűségfüggvény, $F(x)$ értékét az u változó függvényében a 2. mellékletből kerestem ki. Negatív u esetén a függvény értéket a pozitív u értékével vettem azonosnak, majd ezt levontam 1-ből. Ezt követően minden egyes változóra számolt maximális eltérés abszolút értékét (D_{max}) hasonlítottam össze a 3. mellékletből kikeresett és a csoport mintaszámának megfelelő kritikus értékkel (D_{krit}). Az egyes változók empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékeinek különbségét az 1. csoportra

vonatkozólag a 2/1.-2/10. táblázat tartalmazza. A hipotézisvizsgálat eredménye alapján elmondható, hogy az 1. vízminőségi csoportot jellemző pH, alkalinitás, KOI, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe, Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ és Si koncentráció logaritmusainak az eloszlása normális eloszlással leírható. Az 2. vízminőségi csoportba tartozó vízminták pH-jának, az alkalinitás, KOI, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Li^+ , As, Fe, Mn, és Si koncentrációjának gyakoriságát a 13/1-13/14 ábrák mutatják be. Logtranszformációval tettem szimmetrikusabbá a hisztogramokat, majd ezt követően a transzformált változók normalitását vizsgáltam. A normalitásvizsgálathoz felhasznált gyakorisági hisztogramokat a 14/1-14/14. ábrák, a számolás eredményét a 3/1.-3/14. táblázatok tartalmazzák. A Kolmogorov-próba alapján a vizsgált változók közül az alkalinitás koncentráció logaritmusának eloszlására tett eloszláshipotézis nem teljesül (3/1. táblázat), így eloszlása normális eloszlással nem írható le.

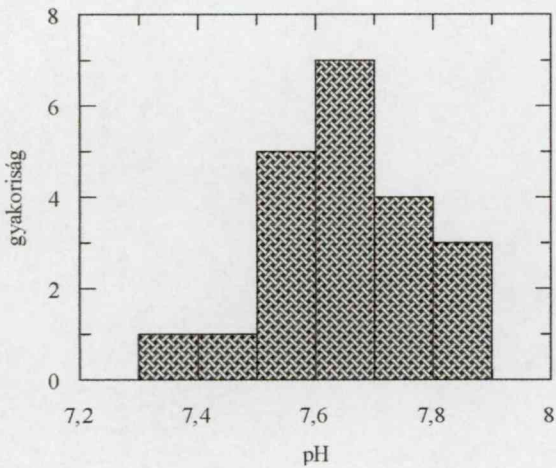
Az 5. vízminőségi csoportban a gyakorisági hisztogramok alapján (15/1-15/14. ábra), az alkalinitás, nátrium, vas, és mangán ionkoncentráció eloszlása több móduszú, azaz nem homogén. A Li^+ és Ca^{2+} koncentráció eloszlása exponenciális eloszlással közelíthető. A pH, illetve a KOI, Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Si, As, Zn^{2+} , koncentráció eloszlását logtranszformációval tettem szimmetrikusabbá. A normalitásvizsgálathoz felhasznált gyakorisági hisztogramokat a 16/1-16/9. ábrák, a számolás eredményét a 4/1.-4/8. táblázatok foglalják össze. A számolás alapján a normális eloszlásra tett hipotézist a pH, a KOI, Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Si, As, és a Zn^{2+} koncentráció logaritmusára a Kolmogorov-próba elfogadta.



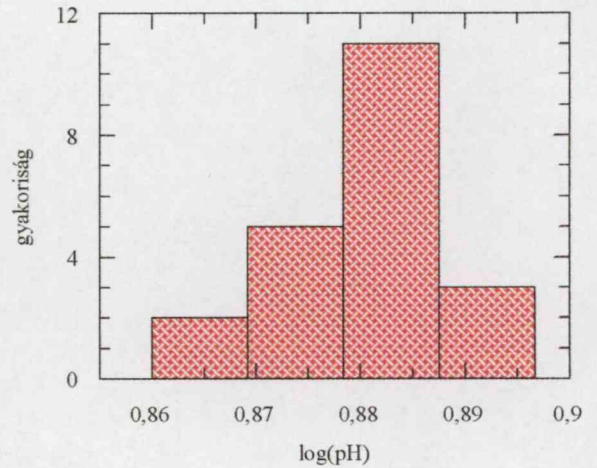
11/1. ábra: Alkalinitás koncentráció gyakorisági hisztogramja



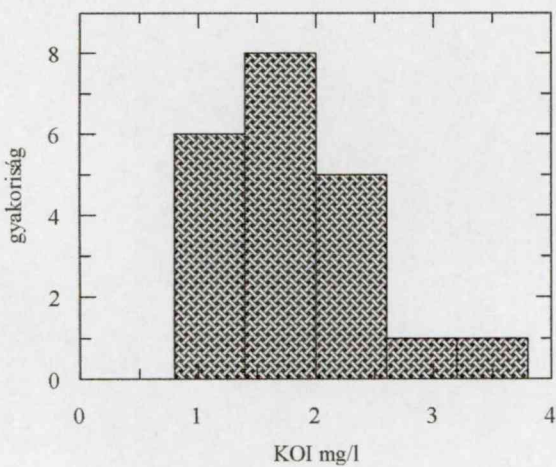
12/1. ábra: Log[alk.] gyakoriság hisztogramja



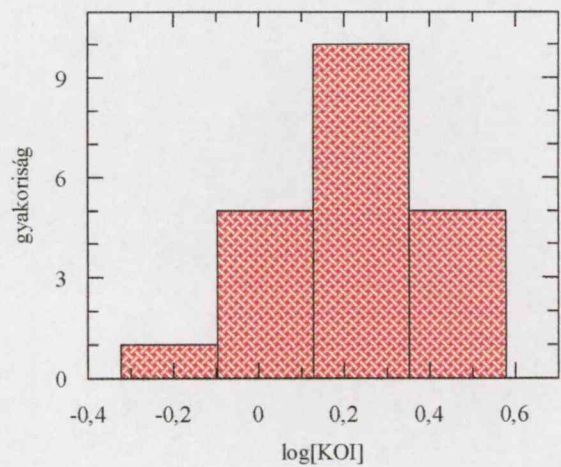
11/2. ábra: A pH gyakorisági hisztogramja



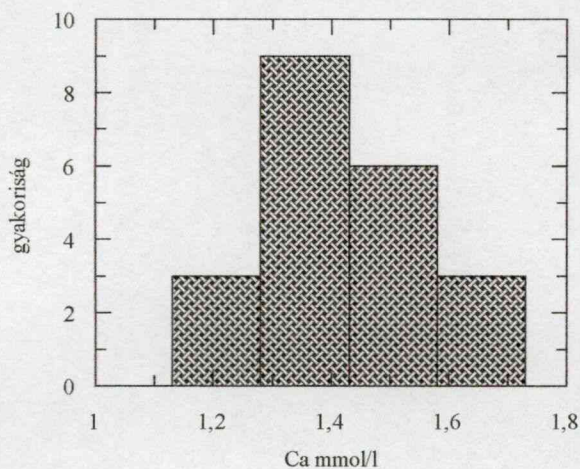
12/2. ábra: Log[pH] gyakoriság hisztogramja



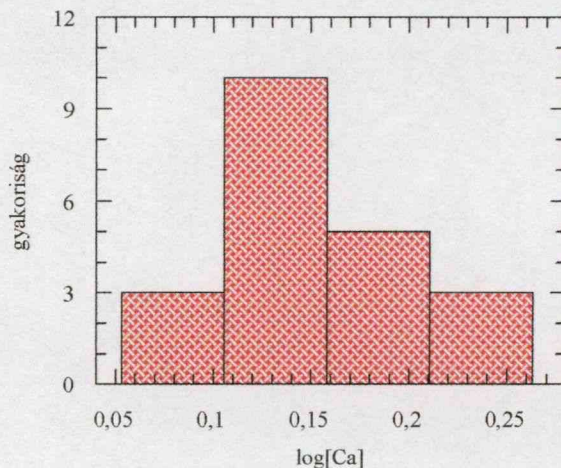
11/3. ábra: KOI koncentráció gyakorisági hisztogramja



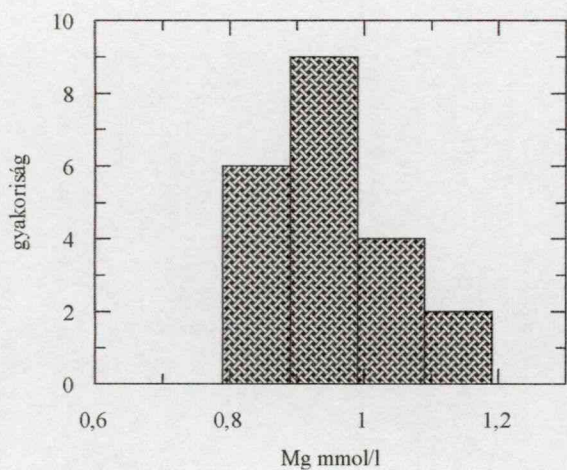
12/3. ábra: Log[KOI] gyakoriság hisztogramja



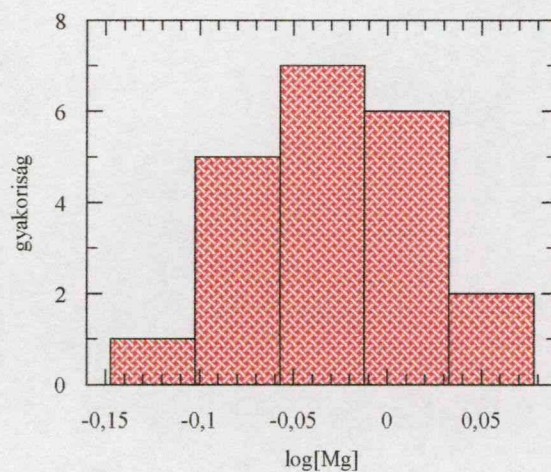
11/4. ábra: Ca^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



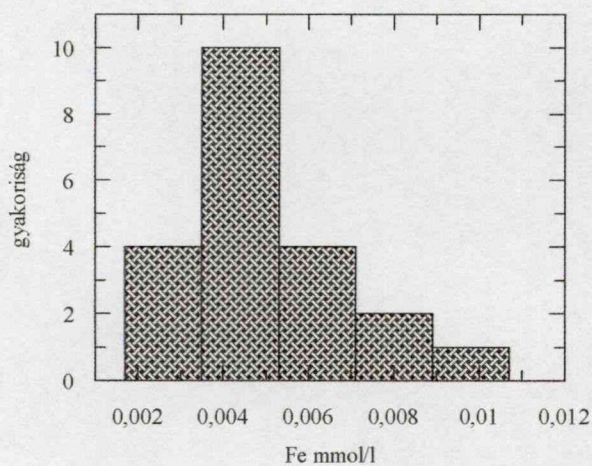
12/4. ábra: $\log[\text{Ca}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



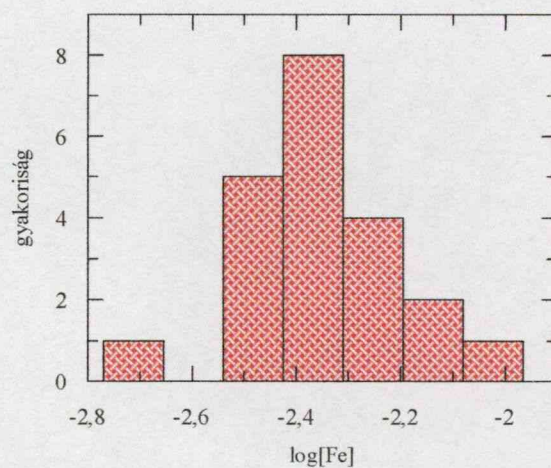
11/5. ábra: Mg^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



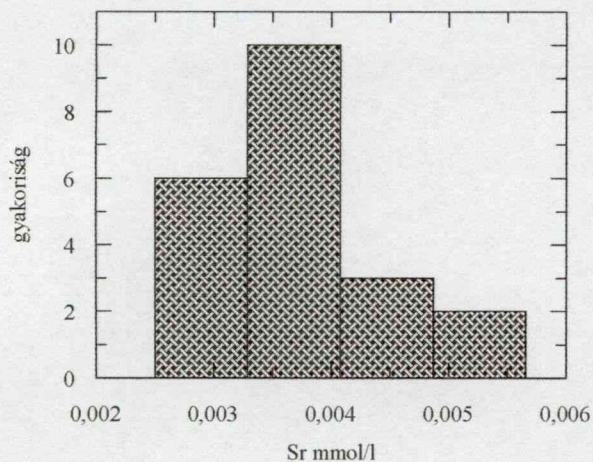
12/5. ábra: $\log[\text{Mg}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



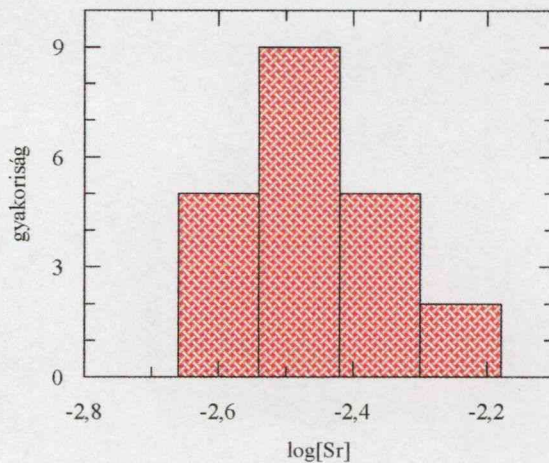
11/6. ábra: Fe koncentráció gyakorisági hisztogramja



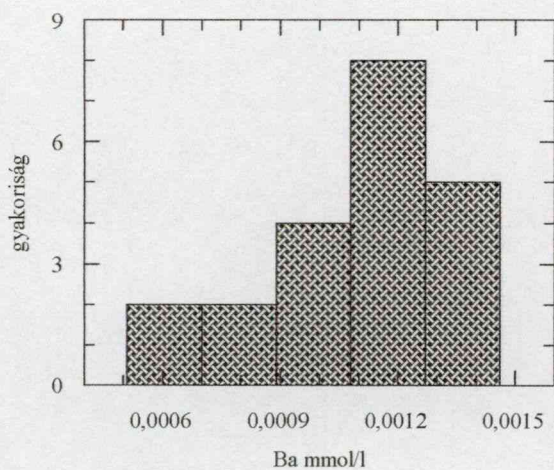
12/6. ábra: $\log[\text{Fe}]$ gyakoriság hisztogramja



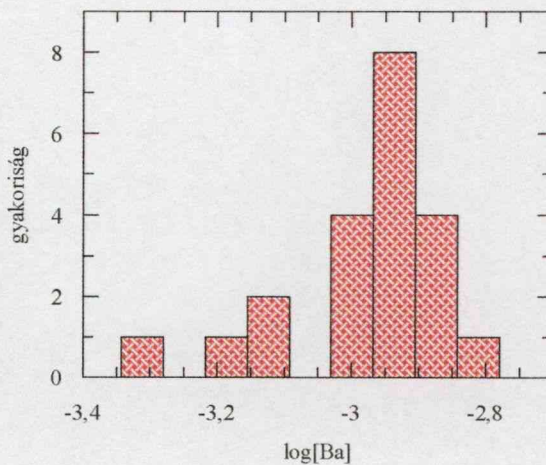
11/7. ábra: Sr^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



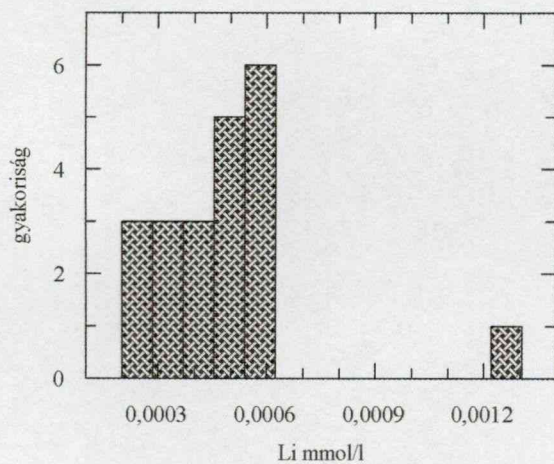
12/7. ábra: $\log[\text{Sr}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



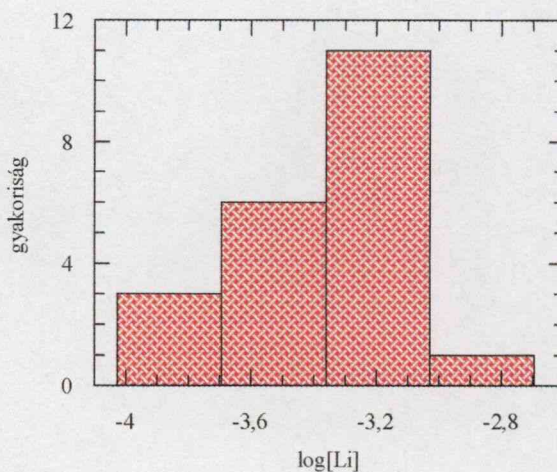
11/8. ábra: Ba^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



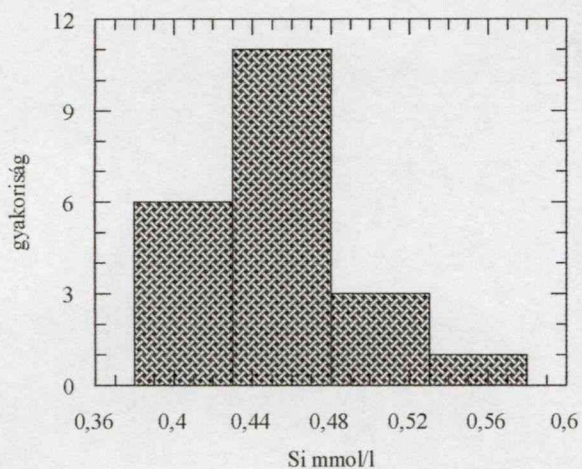
12/8. ábra: $\log[\text{Ba}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



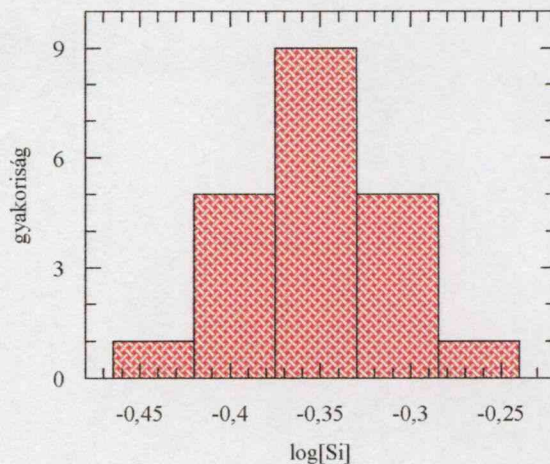
11/9. ábra: Li^{+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



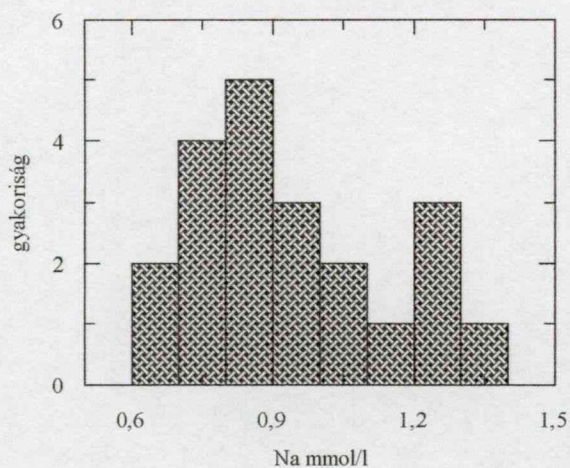
12/9. ábra: $\log[\text{Li}^{+}]$ gyakoriság hisztogramja



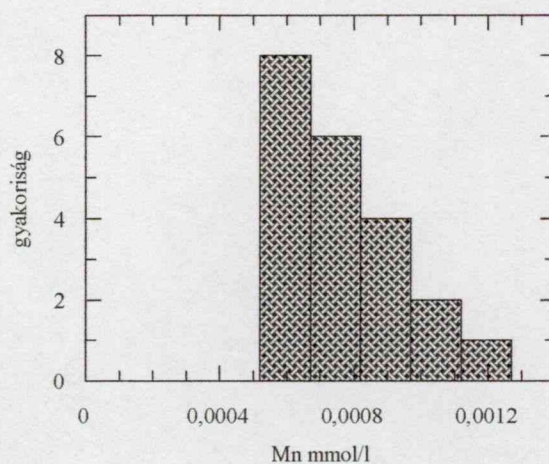
11/10. ábra: Si koncentráció gyakorisági hisztogramja



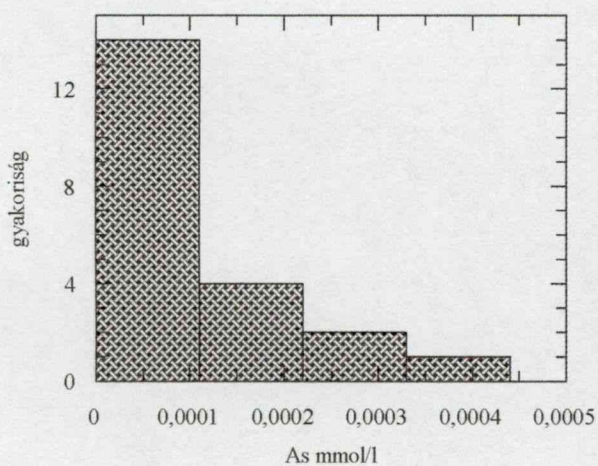
12/10. ábra: Log[Si] gyakoriság hisztogramja



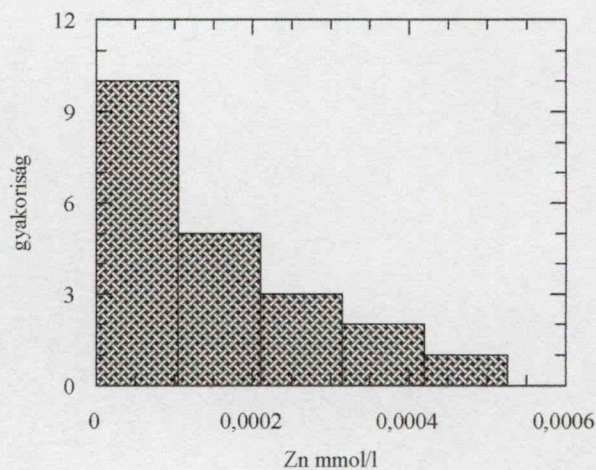
11/11. ábra: Na⁺ koncentráció gyakorisági hisztogramja



11/12. ábra: Mn koncentráció gyakoriság hisztogramja



11/13. ábra: As koncentráció gyakorisági hisztogramja



11/14. ábra: Zn²⁺ koncentráció gyakoriság hisztogramja

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	F(x)	D
1	4	0,190	0,190	0,688	-0,784	0,248	-0,058
2	9	0,429	0,619	0,726	0,243	0,595	0,024
3	5	0,238	0,857	0,764	1,270	0,898	-0,041
4	3	0,143	1,000	0,802	2,297	0,989	0,011
mintaszám = 21							
várható érték = 0,717							
szórás = 0,037							
medián = 0,716							
módusz = 0,70							
$D_{\text{max}} = 0,058$							
$D_{\text{krit}} = 0,2827$							

2/1. táblázat: A log[alkalinitás] empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (1. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	2	0,095	0,095	0,869	-1,571	0,060	0,035
2	5	0,238	0,330	0,879	-0,143	0,077	0,253
3	11	0,524	0,857	0,888	1,143	0,873	-0,016
4	3	0,143	1,000	0,898	2,571	0,995	0,005
mintaszám = 21							
várható érték = 0,880							
szórás = 0,007							
medián = 0,880							
módusz = 0,880							
$D_{\text{max}} = 0,253$							
$D_{\text{krit}} = 0,2827$							

2/2. táblázat: A log(pH) empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (1. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	F(x)	D
1	1	0,048	0,048	-0,102	-1,982	0,024	0,024
2	5	0,238	0,286	0,118	-0,648	0,261	0,025
3	10	0,476	0,762	0,338	0,685	0,719	0,043
4	5	0,238	1,000	0,558	2,018	0,977	0,023
mintaszám = 21							
várható érték = 0,225							
szórás = 0,165							
medián = 0,255							
módusz = 0,255							
$D_{\text{max}} = 0,043$							
$D_{\text{krit}} = 0,2827$							

2/3. táblázat: A log[KOI] empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (1. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	3	0,143	0,143	0,102	-0,979	0,163	-0,020
2	10	0,476	0,619	0,152	0,085	0,532	0,087
3	5	0,238	0,857	0,202	1,149	0,932	-0,075
4	3	0,143	1,000	0,252	2,213	0,986	0,014
mintaszám = 21							
várható érték = 0,148							
szórás = 0,047							
medián = 0,149							
módusz = 0,117							
$D_{max} = 0,087$							
$D_{krit} = 0,2827$							

2/4. táblázat: A $\log[Ca^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (1. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,048	0,048	-0,102	-1,550	0,060	-0,012
2	5	0,238	0,286	-0,055	-0,528	0,298	-0,012
3	7	0,333	0,619	-0,009	0,472	0,680	-0,061
4	6	0,286	0,905	0,035	1,428	0,923	-0,018
5	2	0,095	1,000	0,080	2,407	0,992	0,008
mintaszám = 21							
várható érték = -0,0307							
szórás = 0,046							
medián = -0,040							
módusz = -0,050							
$D_{max} = 0,061$							
$D_{krit} = 0,2827$							

2/5. táblázat: A $\log[Mg^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (1. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,048	0,048	-2,760	-2,450	0,007	0,041
2	0	0,000	0,048	-2,600	-1,503	0,067	-0,019
3	5	0,238	0,286	-2,430	-0,497	0,312	-0,026
4	8	0,381	0,666	-2,270	0,450	0,674	-0,008
5	5	0,238	0,905	-2,080	1,574	0,940	-0,035
6	2	0,095	1,000	-1,910	2,580	0,995	0,005
mintaszám = 21							
várható érték = -2,346							
szórás = 0,169							
medián = -2,377							
módusz = -2,377							
$D_{max} = 0,041$							
$D_{krit} = 0,2827$							

2/6. táblázat: A $\log[Fe]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (1. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	5	0,238	0,238	-2,540	-0,935	0,176	0,062
2	9	0,429	0,666	-2,414	0,419	0,663	0,003
3	5	0,238	0,905	-2,300	1,645	0,950	-0,045
4	2	0,095	1,000	-2,170	3,043	0,999	0,001
mintaszám = 21							
várható érték = -2,453							
szórás = 0,093							
medián = -2,468							
módusz = -2,4680,70							
$D_{\text{max}} = 0,062$							
$D_{\text{krit}} = 0,2827$							

2/7. táblázat: A $\log[\text{Sr}^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (1. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,048	0,048	-3,290	-2,722	0,004	0,044
2	0	0,000	0,048	-3,230	-2,200	0,014	0,034
3	1	0,048	0,095	-3,170	-1,678	0,060	0,035
4	2	0,095	0,190	-3,110	-1,157	0,125	0,065
5	0	0,000	0,190	-3,050	-0,635	0,264	-0,074
6	4	0,190	0,381	-2,990	-0,113	0,456	-0,075
7	8	0,381	0,762	-2,930	0,409	0,655	0,107
8	4	0,190	0,952	-2,870	0,930	0,824	0,128
9	1	0,048	1,000	-2,780	1,713	0,956	0,044
mintaszám = 21							
várható érték = -2,977							
szórás = 0,115							
medián = -2,943							
módusz = -2,940							
$D_{\text{max}} = 0,128$							
$D_{\text{krit}} = 0,2827$							

2/8. táblázat: A $\log[\text{Ba}^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (1. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	3	0,143	0,143	-3,720	-1,813	0,035	0,108
2	6	0,286	0,429	-3,390	-0,146	0,444	-0,016
3	11	0,524	0,952	-3,060	1,520	0,936	0,017
4	1	0,048	1,000	-2,750	3,086	0,999	0,001
mintaszám = 21							
várható érték = -3,361							
szórás = 0,198							
medián = -3,301							
módusz = -3,222							
$D_{\text{max}} = 0,108$							
$D_{\text{krit}} = 0,2827$							

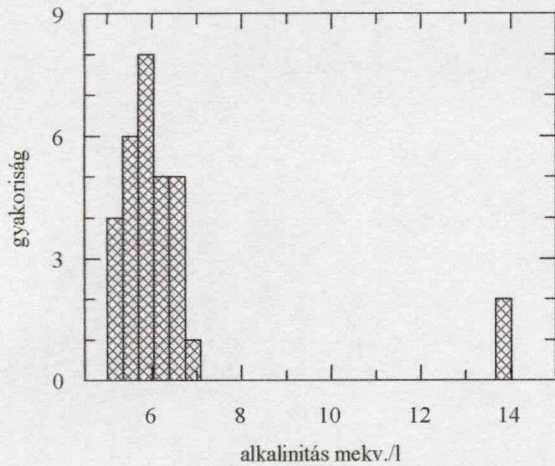
2/9. táblázat: A $\log[\text{Li}^+]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (1. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,048	0,048	-0,419	-1,800	0,036	0,012
2	5	0,238	0,286	-0,373	-0,650	0,258	0,028
3	9	0,429	0,714	-0,327	0,500	0,692	0,023
4	5	0,238	0,952	-0,281	1,650	0,951	0,002
5	1	0,048	1,000	-0,240	2,675	0,996	0,004
mintaszám = 21							
várható érték = -0,347							
0,04							
medián = -0,343							
módusz = -0,336							
$D_{max} = 0,028$							
$D_{krit} = 0,2827$							

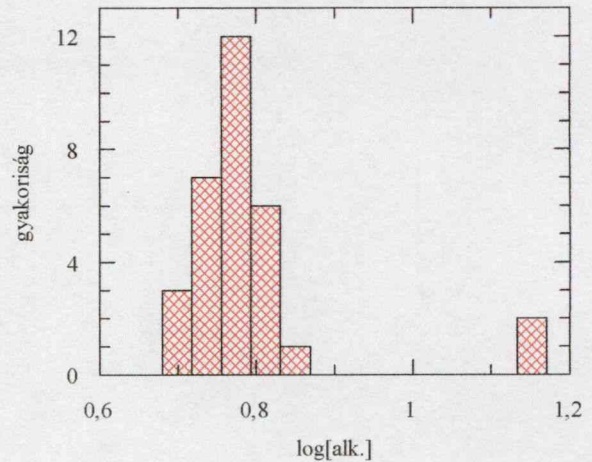
2/10. táblázat: A $\log[Si]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (1. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	3	0,097	0,097	0,718	-0,760	0,224	-0,127
2	7	0,226	0,322	0,756	-0,380	0,352	-0,030
3	12	0,387	0,710	0,794	0,000	0,500	0,210
4	6	0,194	0,903	0,832	0,380	0,648	0,255
5	1	0,032	0,934	0,870	0,760	0,776	0,158
6	0	0,000	0,934	0,908	1,140	0,873	0,061
7	0	0,000	0,934	0,946	1,520	0,935	-0,001
8	0	0,000	0,934	0,984	1,900	0,971	-0,038
9	0	0,000	0,934	1,022	2,280	0,989	-0,055
10	0	0,000	0,934	1,060	2,660	0,996	-0,063
11	0	0,000	0,934	1,098	3,040	0,999	-0,065
12	0	0,000	0,934	1,136	3,420	0,999	-0,066
13	2	0,065	1,000	1,174	3,800	0,999	0,001
mintaszám = 31							
várható érték = 0,794							
szórás = 0,100							
medián = 0,778							
módusz = 0,732							
$D_{max} = 0,255$							
$D_{krit} = 0,2380$							

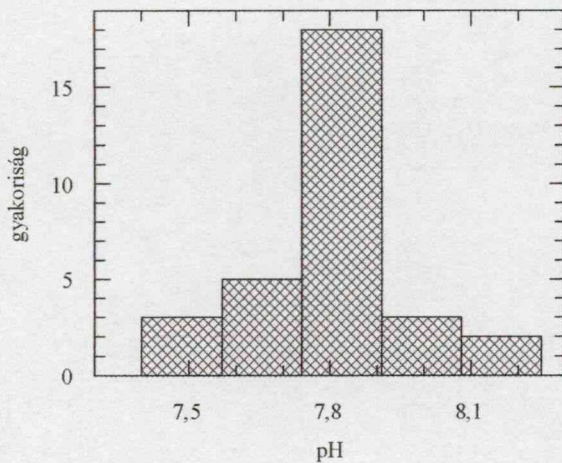
3/1. táblázat: A $\log[alk.]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)



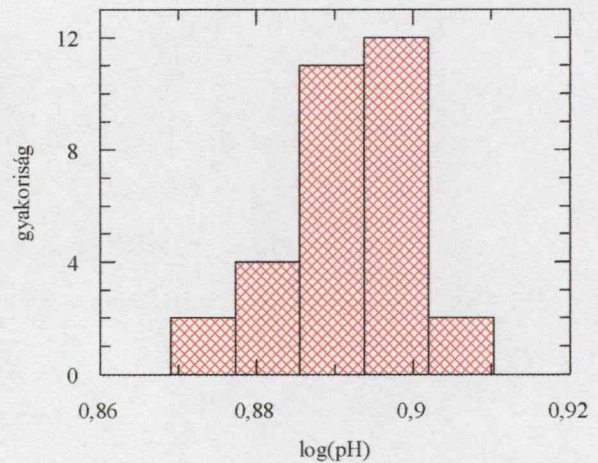
13/1. ábra: Alkalinitás koncentrációjának gyakorisági hisztogramja



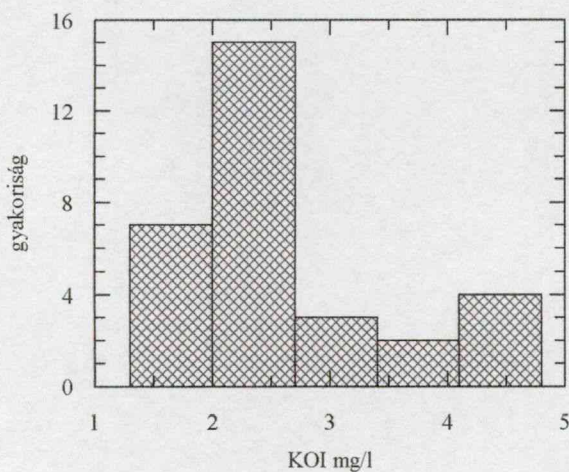
14/1. ábra: Log[alk] gyakoriság hisztogramja



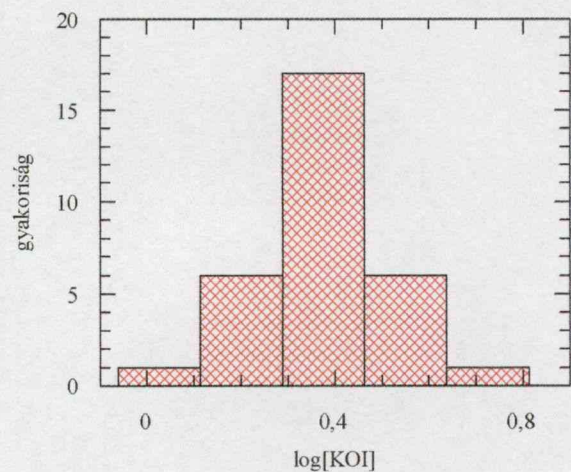
13/2. ábra: pH gyakorisági hisztogramja



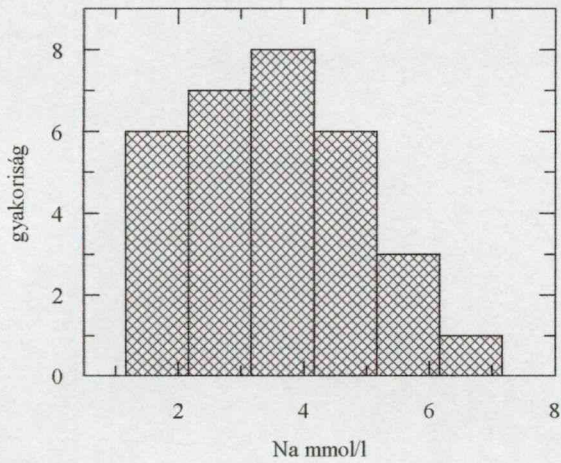
14/2. ábra: Log[pH] gyakoriság hisztogramja



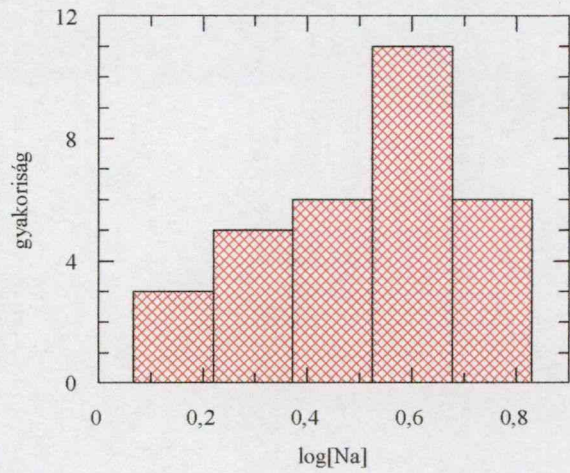
13/3. ábra: KOI koncentrációjának gyakorisági hisztogramja



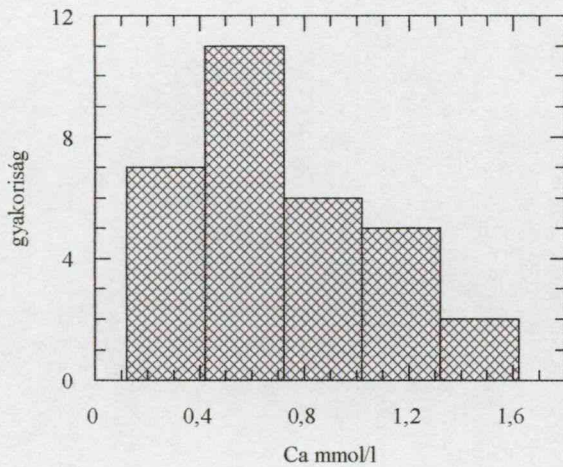
14/3. ábra: Log[KOI] gyakoriság hisztogramja



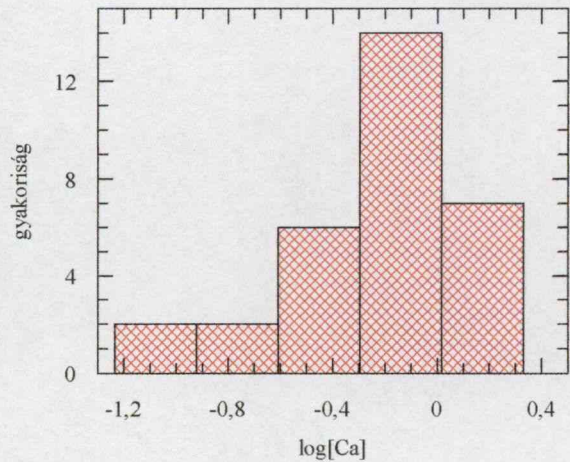
13/4. ábra: Na⁺ koncentráció gyakorisági hisztogramja



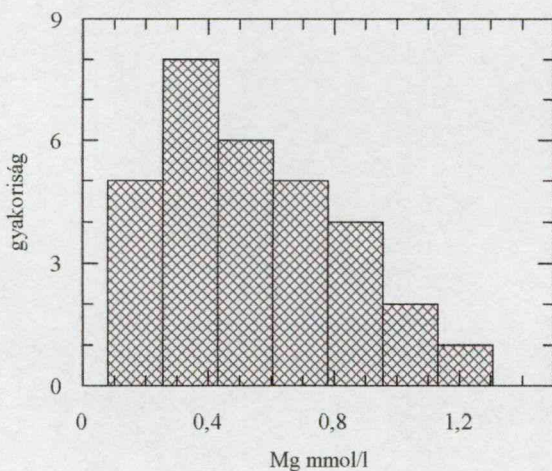
14/4. ábra: Log[Na⁺] gyakoriság hisztogramja



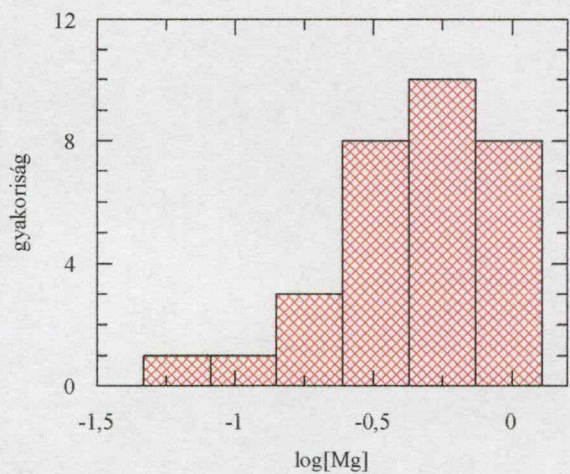
13/5. ábra: Ca²⁺ koncentráció gyakorisági hisztogramja



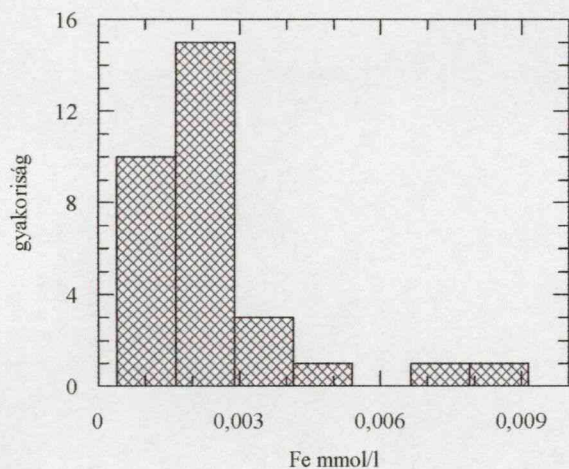
14/5. ábra: Log[Ca²⁺] gyakoriság hisztogramja



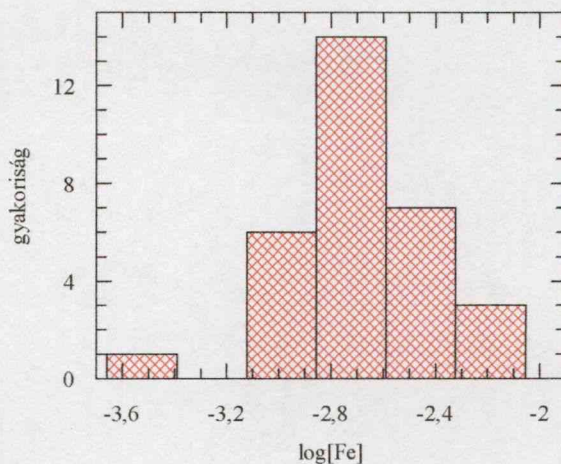
13/6. ábra: Mg²⁺ koncentráció gyakorisági hisztogramja



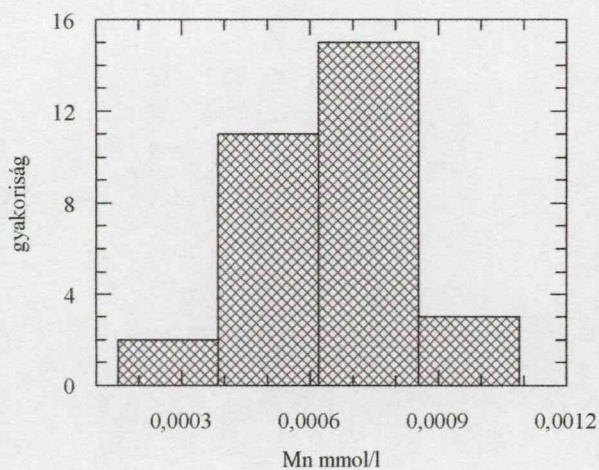
14/6. ábra: Log[Mg²⁺] gyakoriság hisztogramja



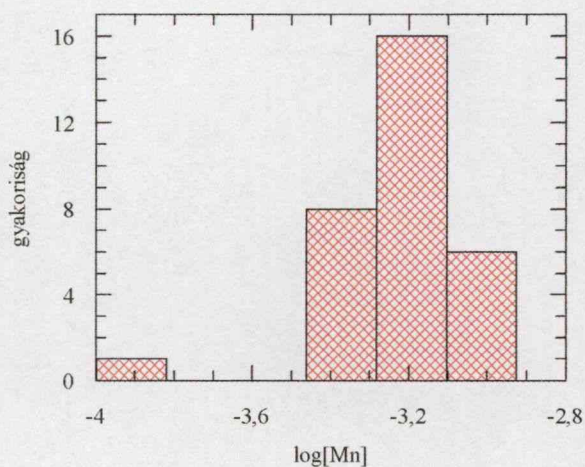
13/7. ábra: Fe koncentráció gyakorisági hisztogramja



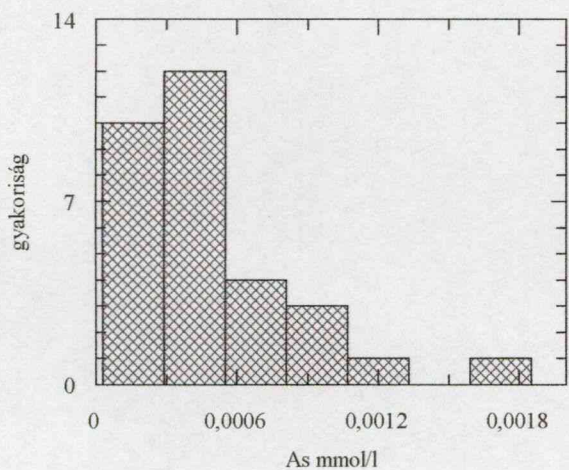
14/7. ábra: Log[Fe] gyakoriság hisztogramja



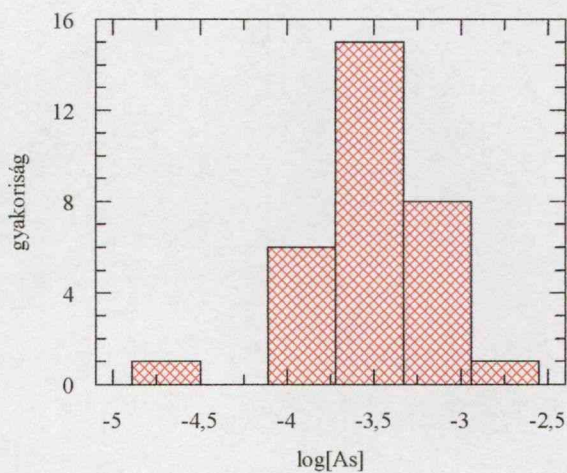
13/8. ábra: Mn koncentráció gyakorisági hisztogramja



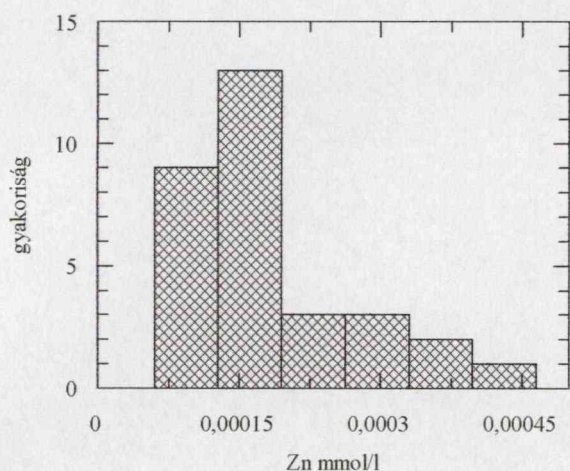
14/8. ábra: Log[Mn] gyakoriság hisztogramja



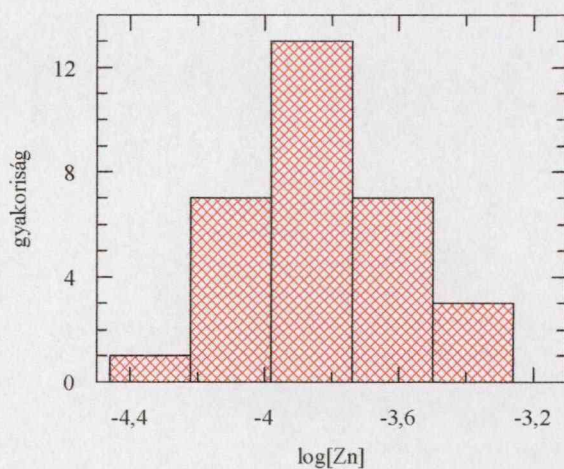
13/9. ábra: As koncentráció gyakorisági hisztogramja



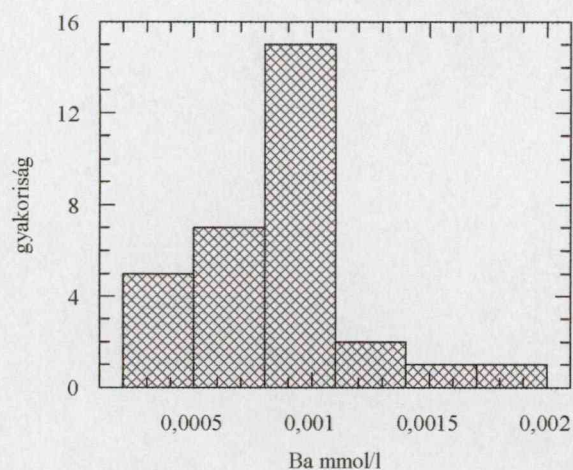
14/9. ábra: Log[As] gyakoriság hisztogramja



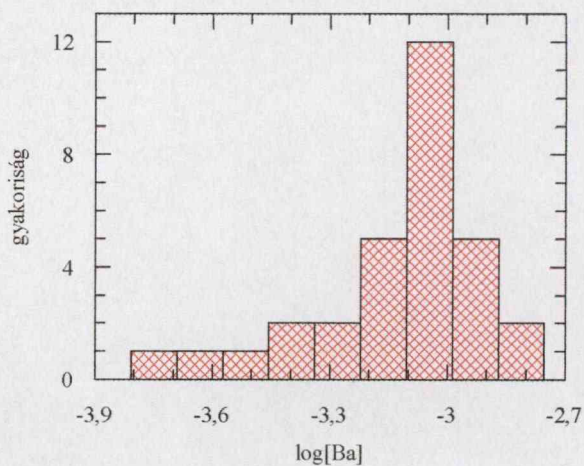
13/10. ábra: Zn^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



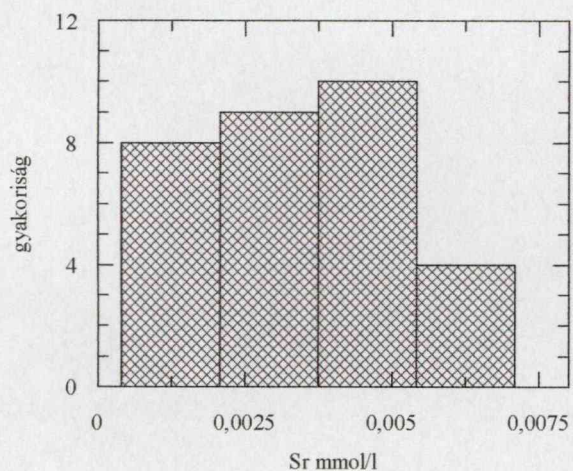
14/10. ábra: $\text{Log}[\text{Zn}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



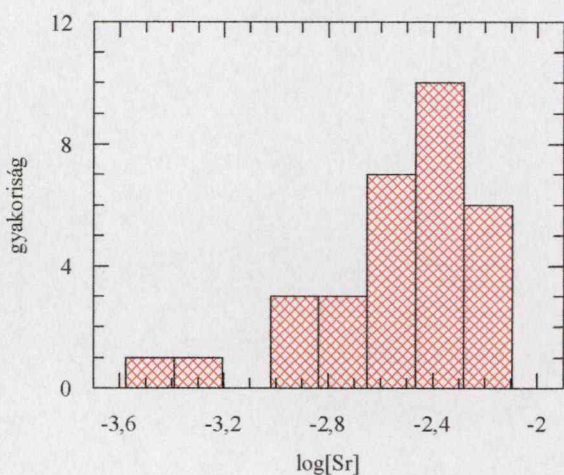
13/11. ábra: Ba^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



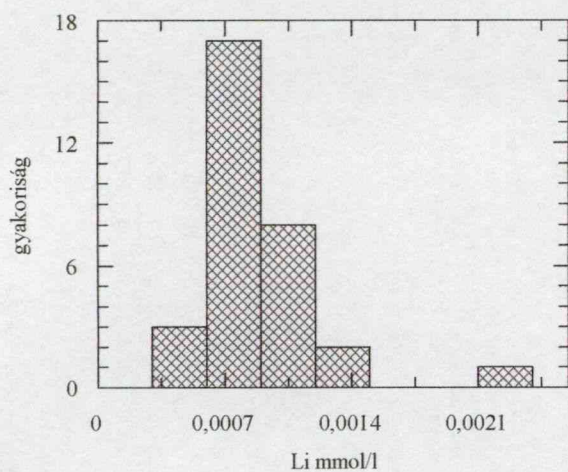
14/11. ábra: $\text{Log}[\text{Ba}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



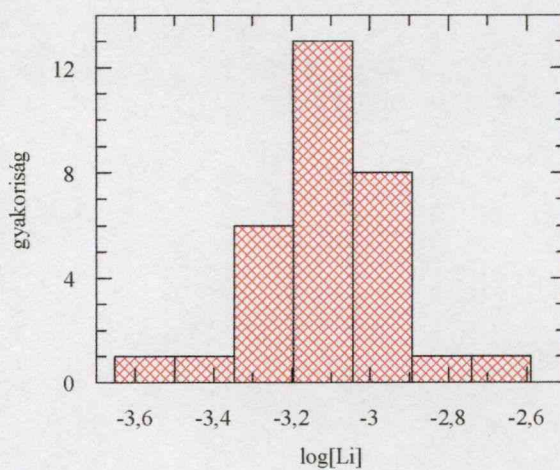
13/12. ábra: Sr^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



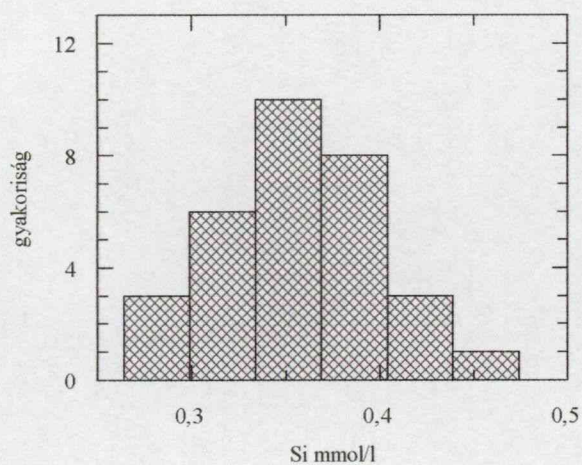
14/12. ábra: $\text{Log}[\text{Sr}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



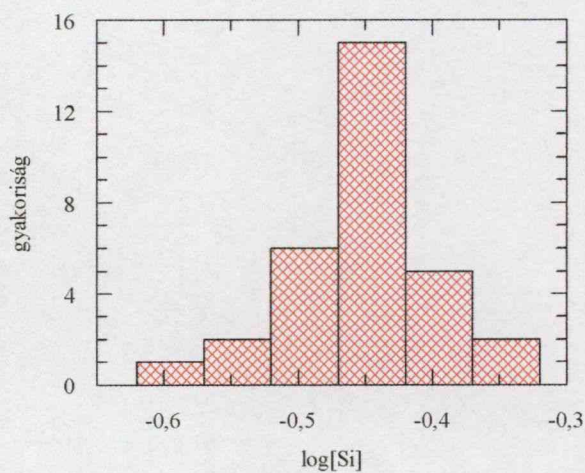
13/13. ábra: Li^+ koncentráció gyakorisági hisztogramja



14/13. ábra: $\text{Log}[\text{Li}^+]$ gyakoriság hisztogramja



13/14. ábra: Si koncentráció gyakorisági hisztogramja



14/14. ábra: $\text{Log}[\text{Si}]$ gyakoriság hisztogramja

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	F(x)	D
1	2	0,065	0,065	0,876	-1,778	0,037	0,028
2	4	0,129	0,194	0,885	-0,767	0,221	-0,028
3	11	0,355	0,548	0,894	0,244	0,595	-0,047
4	12	0,387	0,935	0,903	1,256	0,894	0,041
5	2	0,065	1,000	0,912	2,267	0,988	0,012
mintaszám = 31							
várható érték = 0,892							
szórás = 0,009							
medián = 0,892							
módusz = 0,892							
$D_{max} = 0,047$							
$D_{krit} = 0,2380$							

3/2. táblázat: A $\log(\text{pH})$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,032	0,032	0,116	-1,942	0,026	0,006
2	6	0,194	0,226	0,292	-0,667	0,255	-0,029
3	17	0,548	0,774	0,468	0,609	0,729	0,045
4	6	0,194	0,967	0,644	1,884	0,970	-0,003
5	1	0,032	1,000	0,820	3,159	0,999	0,001
mintaszám = 31							
várható érték = 0,384							
szórás = 0,138							
medián = 0,361							
módusz = 0,361							
$D_{max} = 0,045$							
$D_{krit} = 0,2380$							

3/3. táblázat: A $\log[\text{KOI}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	3	0,097	0,097	0,215	-1,590	0,057	0,040
2	5	0,161	0,258	0,372	-0,755	0,227	0,031
3	6	0,194	0,452	0,529	0,080	0,532	-0,080
4	11	0,355	0,806	0,686	0,915	0,819	-0,013
5	6	0,194	1,000	0,843	1,750	0,960	0,040
mintaszám = 31							
várható érték = 0,514							
szórás = 0,188							
medián = 0,543							
módusz = 0,611							
$D_{max} = 0,080$							
$D_{knt} = 0,2380$							

3/4. táblázat: A $\log[\text{Na}^+]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	2	0,065	0,065	-0,915	-2,434	0,007	0,058
2	2	0,065	0,129	-0,600	-1,319	0,093	0,036
3	6	0,194	0,322	-0,286	-0,206	0,417	-0,095
4	14	0,452	0,774	0,027	0,906	0,819	-0,045
5	7	0,226	1,000	0,341	2,018	0,978	0,022
mintaszám = 31							
várható érték = -0,228							
szórás = 0,282							
medián = -0,201							
módusz = -0,201							
$D_{max} = 0,095$							
$D_{krit} = 0,2380$							

3/5. táblázat: A $\log[Ca^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,032	0,032	-1,100	-2,531	0,006	0,026
2	1	0,032	0,065	-0,850	-1,680	0,046	0,019
3	3	0,097	0,161	-0,600	-0,830	0,203	-0,042
4	8	0,258	0,419	-0,350	0,020	0,508	-0,089
5	10	0,323	0,742	-0,100	0,871	0,808	-0,066
6	8	0,258	1,000	0,150	1,721	0,957	0,043
mintaszám = 31							
várható érték = -0,356							
szórás = 0,294							
medián = -0,267							
módusz = -0,311							
$D_{max} = 0,089$							
$D_{krit} = 0,2380$							

3/6. táblázat: A $\log[Mg^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,032	0,032	-3,400	-2,736	0,003	0,029
2	0	0,000	0,032	-3,130	-1,701	0,045	-0,013
3	6	0,194	0,226	-2,860	-0,667	0,251	-0,025
4	14	0,452	0,677	-2,590	0,368	0,644	0,033
5	7	0,226	0,903	-2,320	1,402	0,919	-0,016
6	3	0,097	1,000	-2,050	2,437	0,993	0,007
mintaszám = 31							
várható érték = -2,686							
szórás = 0,261							
medián = -2,657							
módusz = -2,600							
$D_{max} = 0,033$							
$D_{krit} = 0,2380$							

3/7. táblázat: A $\log[Fe]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,032	0,032	-3,820	-3,955	0,000	0,032
2	0	0,000	0,032	-3,640	-2,794	0,003	0,029
3	0	0,000	0,032	-3,460	-1,632	0,052	-0,020
4	8	0,258	0,290	-3,280	-0,471	0,319	-0,029
5	16	0,516	0,806	-3,100	0,690	0,755	0,051
6	6	0,194	1,000	-2,920	1,852	0,968	0,032
mintaszám = 31							
várható érték = -3,207							
szórás = 0,155							
medián = -3,187							
módusz = -3,108							
$D_{\text{max}} = 0,051$							
$D_{\text{krit}} = 0,2380$							

3/8. táblázat: A $\log[\text{Mn}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,032	0,032	-4,500	-2,777	0,003	0,029
2	0	0,000	0,032	-4,115	-1,742	0,041	-0,009
3	6	0,194	0,226	-3,730	-0,707	0,239	-0,013
4	15	0,484	0,710	-3,345	0,328	0,629	0,080
5	8	0,258	0,967	-2,960	1,363	0,913	0,054
6	1	0,032	1,000	-2,575	2,398	0,992	0,008
mintaszám = 31							
várható érték = -3,467							
szórás = 0,372							
medián = -3,481							
módusz = -3,481							
$D_{\text{max}} = 0,080$							
$D_{\text{krit}} = 0,2380$							

3/9. táblázat: A $\log[\text{As}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,032	0,032	-4,235	-1,824	0,034	-0,002
2	7	0,226	0,258	-3,900	-0,386	0,352	-0,094
3	13	0,419	0,677	-3,745	0,279	0,610	0,067
4	7	0,226	0,903	-3,500	1,330	0,908	-0,005
5	3	0,097	1,000	-3,255	2,382	0,991	0,009
mintaszám = 31							
várható érték = -3,810							
szórás = 0,233							
medián = -3,795							
módusz = -3,854							
$D_{\text{max}} = 0,094$							
$D_{\text{krit}} = 0,2380$							

3/10. táblázat: A $\log[\text{Zn}^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,032	0,032	-3,688	-2,586	0,005	0,027
2	1	0,032	0,065	-3,575	-2,065	0,020	0,045
3	1	0,032	0,097	-3,463	-1,544	0,062	0,035
4	2	0,065	0,161	-3,350	-1,023	0,154	0,007
5	2	0,065	0,226	-3,238	-0,502	0,308	-0,082
6	5	0,161	0,387	-3,125	0,019	0,508	-0,121
7	12	0,387	0,774	-3,013	0,539	0,705	0,069
8	5	0,161	0,935	-2,900	1,060	0,855	0,080
9	2	0,065	1,000	-2,788	1,581	0,942	0,058
mintaszám = 31							
várható érték = -3,129							
szórás = 0,216							
medián = -3,080							
módusz = -2,995							
$D_{\text{max}} = 0,121$							
$D_{\text{krit}} = 0,2380$							

3/11. táblázat: A $\log[\text{Ba}^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,032	0,032	-3,400	-2,724	0,003	0,029
2	1	0,032	0,065	-3,213	-2,130	0,016	0,049
3	0	0,000	0,065	-3,026	-1,537	0,062	0,003
4	3	0,097	0,161	-2,839	-0,943	0,174	-0,013
5	3	0,097	0,258	-2,652	-0,349	0,363	-0,105
6	7	0,226	0,484	-2,465	0,244	0,595	-0,111
7	10	0,323	0,806	-2,278	0,838	0,800	0,007
8	6	0,194	1,000	-2,091	1,432	0,924	0,076
mintaszám = 31							
várható érték = -2,542							
szórás = 0,315							
medián = -2,443							
módusz = -2,267							
$D_{\text{max}} = 0,111$							
$D_{\text{krit}} = 0,2380$							

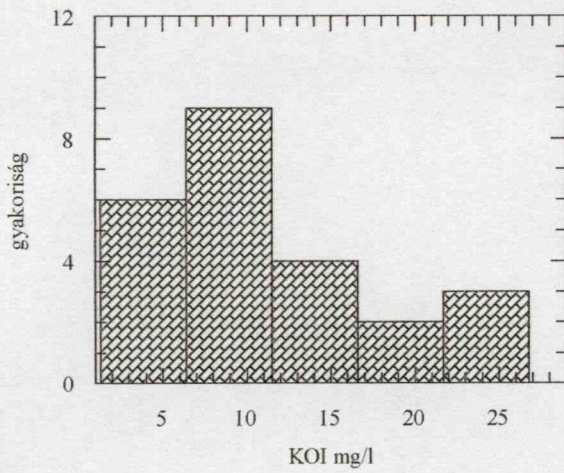
3/12. táblázat: A $\log[\text{Sr}^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,032	0,032	-3,500	-2,457	0,007	0,025
2	1	0,032	0,065	-3,350	-1,531	0,063	0,002
3	6	0,194	0,258	-3,200	-0,605	0,271	-0,013
4	13	0,419	0,677	-3,050	0,321	0,626	0,052
5	8	0,258	0,935	-2,900	1,247	0,894	0,041
6	1	0,032	0,968	-2,750	2,173	0,985	-0,017
7	1	0,032	1,000	-2,600	3,099	0,999	0,001
mintaszám = 31							
várható érték = -3,102							
szórás = 0,162							
medián = -3,096							
módusz = -3,155							
$D_{\text{max}} = 0,052$							
$D_{\text{krit}} = 0,2380$							

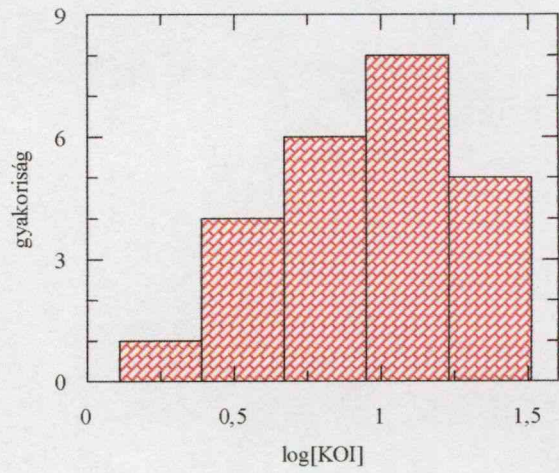
3/13. táblázat: A $\log[\text{Li}^+]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,032	0,032	-0,570	-2,205	0,012	0,020
2	2	0,065	0,097	-0,520	-1,255	0,106	-0,009
3	6	0,194	0,290	-0,470	-0,304	0,382	-0,092
4	15	0,484	0,774	-0,420	0,646	0,951	-0,177
5	5	0,161	0,968	-0,370	1,597	0,945	0,023
6	2	0,065	1,000	-0,320	2,548	0,995	0,005
mintaszám = 31							
várható érték = -0,454							
szórás = 0,0526							
medián = -0,4556							
módusz = -0,459							
$D_{\text{max}} = 0,177$							
$D_{\text{krit}} = 0,2380$							

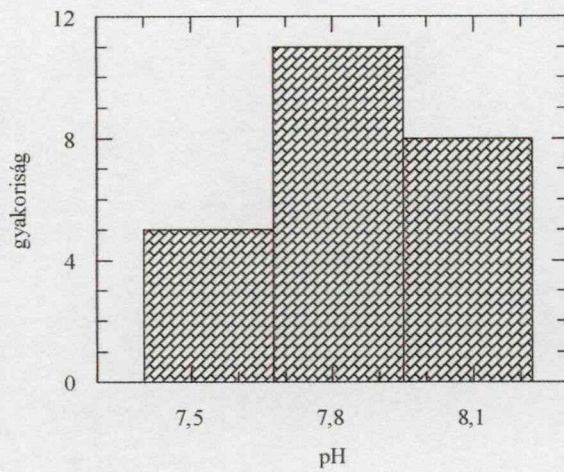
3/14. táblázat: A $\log[\text{Si}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (2. csoport)



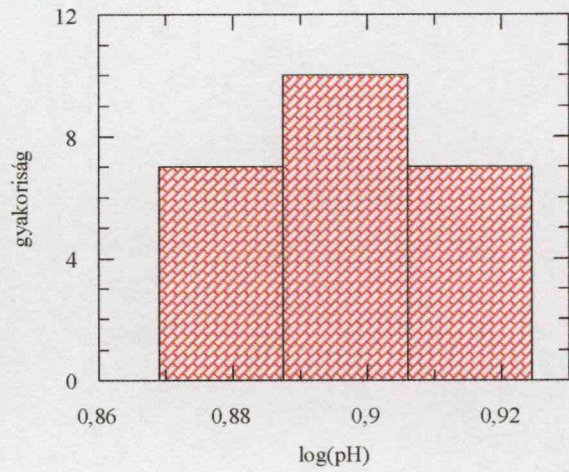
15/1. ábra: KOI koncentráció gyakorisági hisztogramja



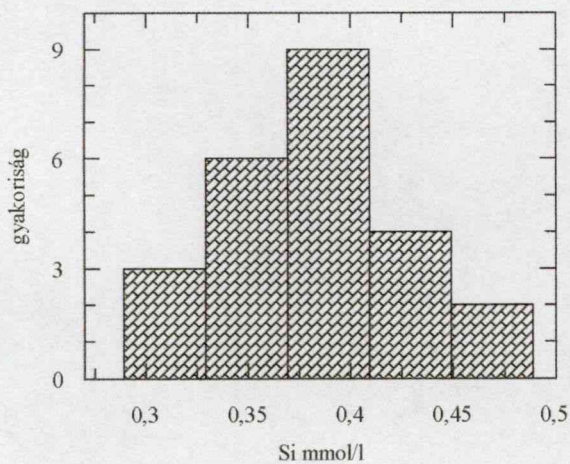
16/1. ábra: Log[KOI] gyakoriság hisztogramja



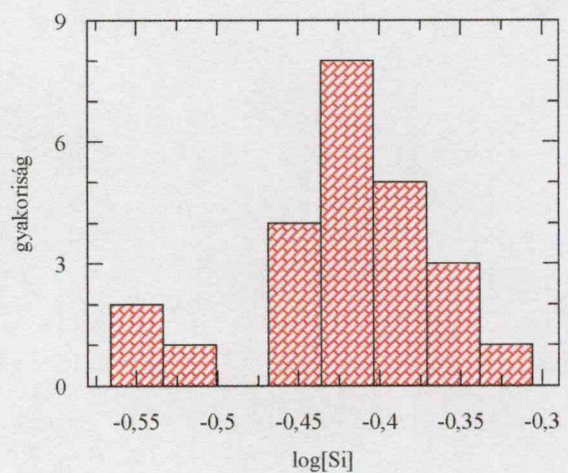
15/2. ábra: pH gyakorisági hisztogramja



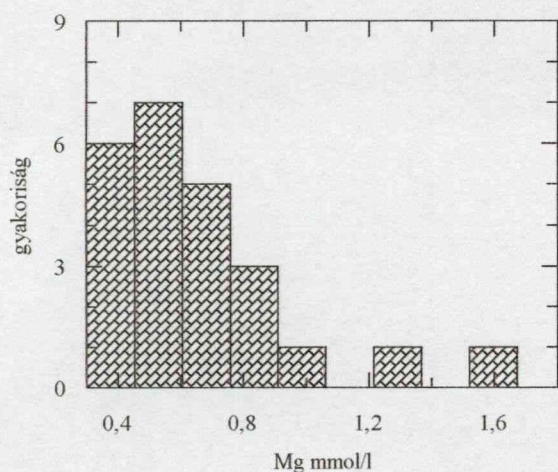
16/2. ábra: Log[pH] gyakoriság hisztogramja



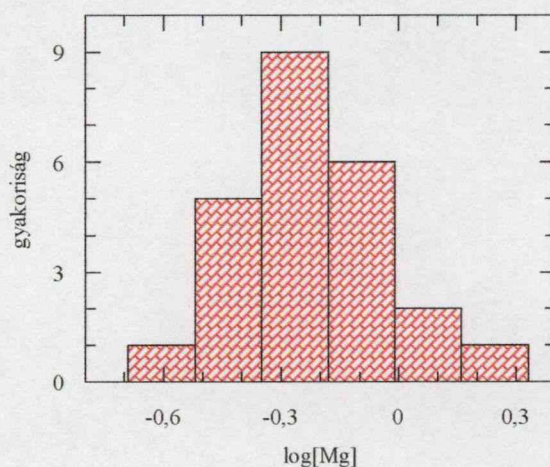
15/3. ábra: Si koncentráció gyakorisági hisztogramja



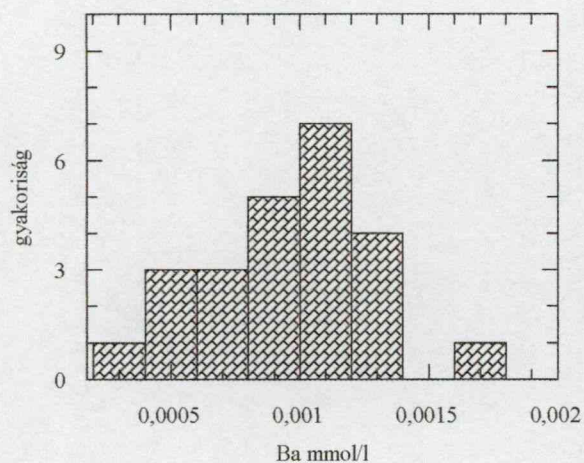
16/3. ábra: Log[Si] gyakoriság hisztogramja



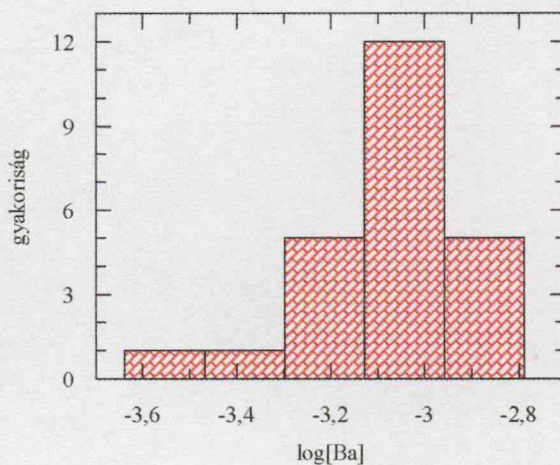
15/4. ábra: Mg^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



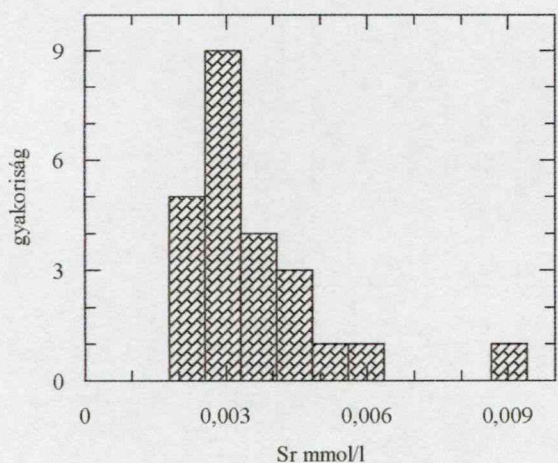
16/4. ábra: $\text{Log}[\text{Mg}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



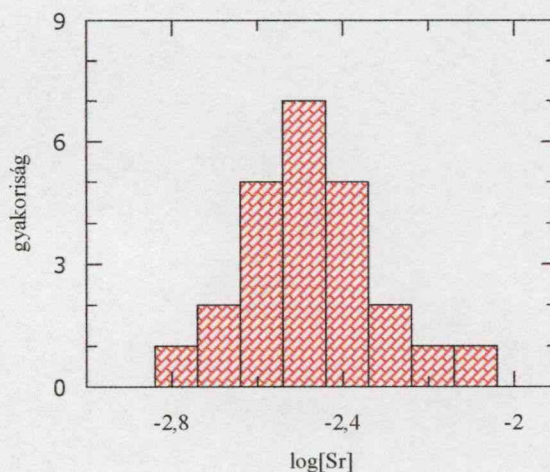
15/5. ábra: Ba^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



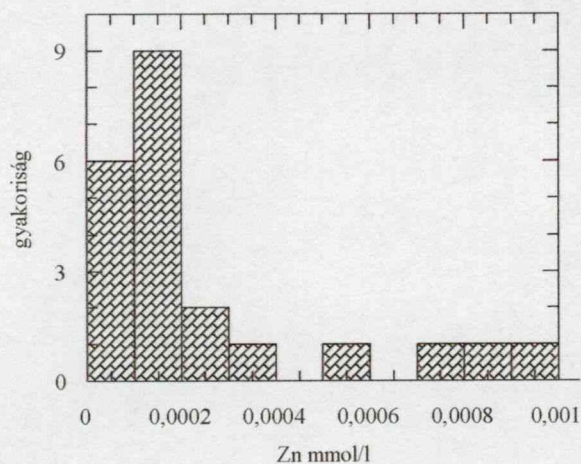
16/5. ábra: $\text{Log}[\text{Ba}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



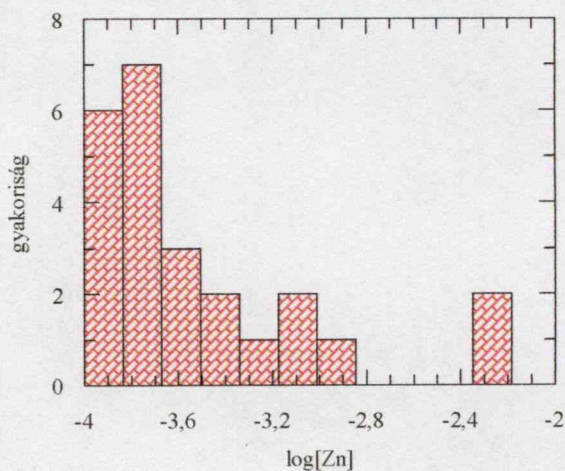
15/6. ábra: Sr^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



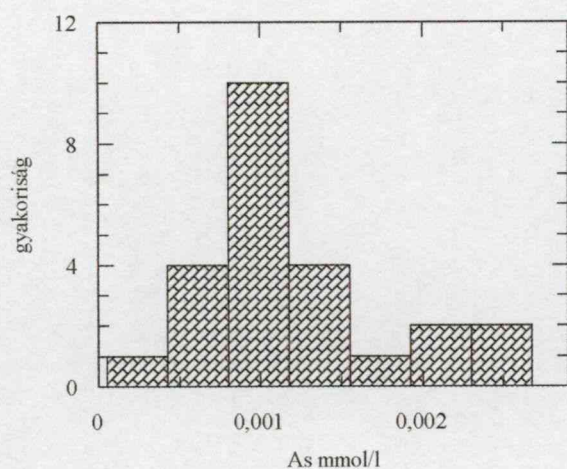
16/6. ábra: $\text{Log}[\text{Sr}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



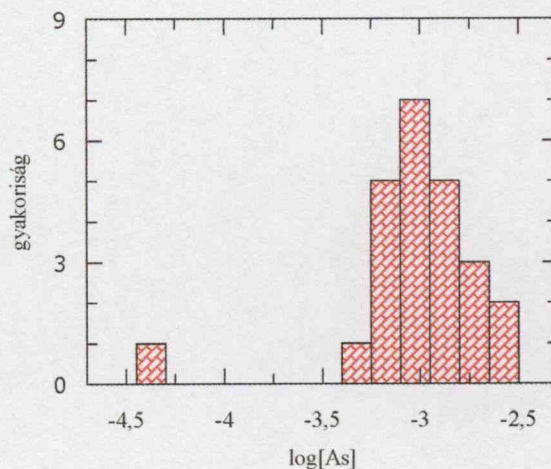
15/7. ábra: Zn^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



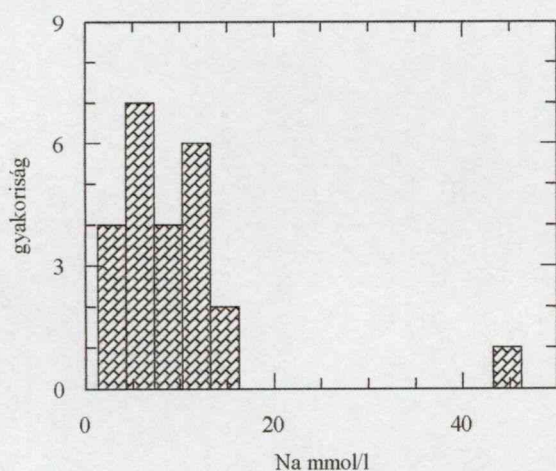
16/7. ábra: $\text{Log}[\text{Zn}^{2+}]$ gyakoriság hisztogramja



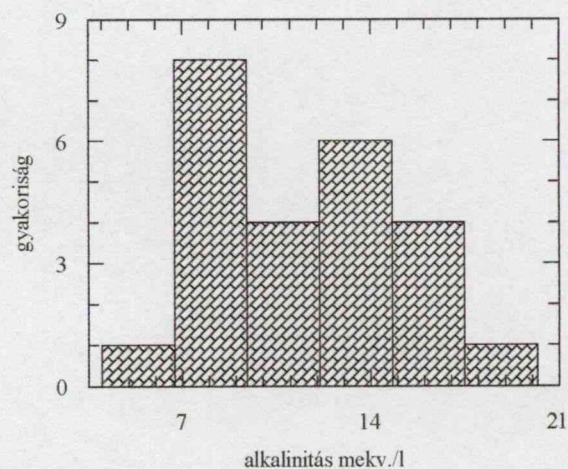
15/8. ábra: As koncentráció gyakorisági hisztogramja



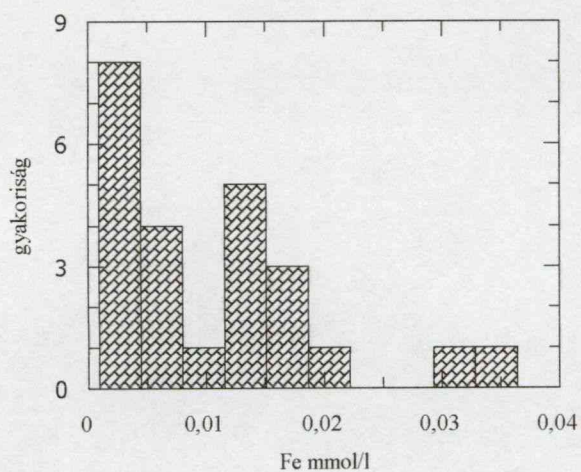
16/8. ábra: $\text{Log}[\text{As}]$ gyakoriság hisztogramja



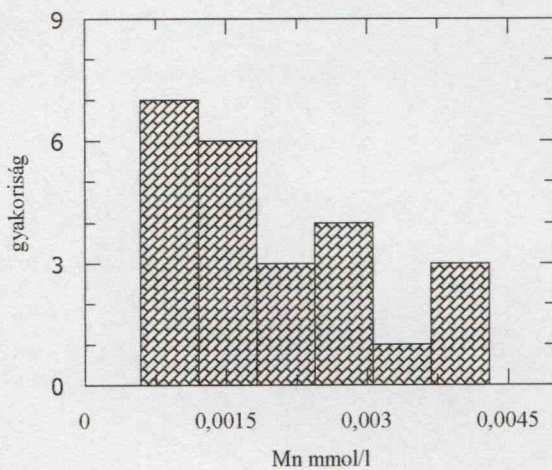
15/9. ábra: Na^{+} koncentráció gyakorisági hisztogramja



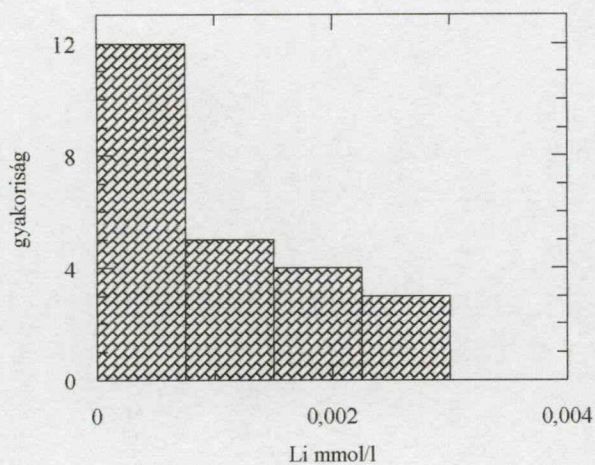
15/10. ábra: Alkalinitás koncentrációjának gyakoriság hisztogramja



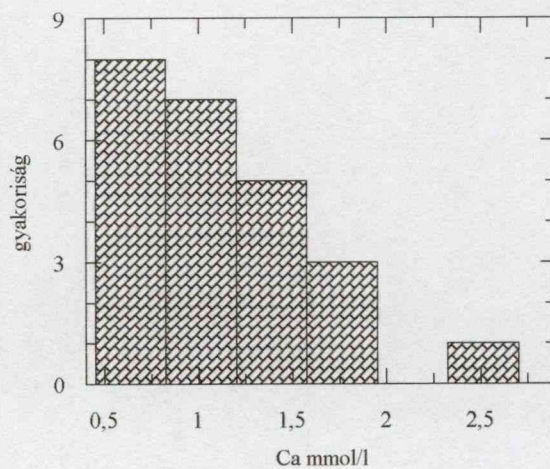
15/11. ábra: Fe koncentráció gyakorisági hisztogramja



15/12. ábra: Mn koncentráció gyakorisági hisztogramja



15/13. ábra: Li^+ koncentráció gyakorisági hisztogramja



15/14. ábra: Ca^{2+} koncentráció gyakorisági hisztogramja

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	F(x)	D
1	1	0,042	0,042	0,400	-1,711	0,044	-0,002
2	4	0,167	0,208	0,675	-0,846	0,198	0,010
3	6	0,250	0,458	0,950	0,019	0,508	-0,050
4	8	0,333	0,791	1,225	0,884	0,811	-0,020
5	5	0,208	1,000	1,500	1,748	0,960	0,040
mintaszám = 24							
várható érték = 0,944							
szórás = 0,318							
medián = 0,966							
módusz = 1,1							
$D_{\text{max}} = 0,050$							
$D_{\text{krit}} = 0,2693$							

4/1. táblázat: A $\log[\text{KOI}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (5. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	F(x)	D
1	7	0,292	0,042	0,888	-0,557	0,291	-0,249
2	10	0,417	0,708	0,905	0,794	0,785	-0,077
3	7	0,292	1,000	0,923	2,145	0,984	0,016
mintaszám = 24							
várható érték = 0,895							
szórás = 0,0131							
medián = 0,895							
módusz = 0,892							
$D_{\text{max}} = 0,249$							
$D_{\text{krit}} = 0,2693$							

4/2. táblázat: A $\log(\text{pH})$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (5. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	F(x)	D
1	1	0,042	0,042	-0,520	-1,570	0,059	-0,002
2	5	0,208	0,250	-0,340	-0,602	0,274	0,010
3	9	0,375	0,625	-0,160	0,366	0,644	-0,050
4	6	0,250	0,875	0,020	1,333	0,908	-0,020
5	2	0,083	0,958	0,200	2,301	0,989	0,040
6	1	0,042	1,000	0,380	3,269	0,999	0,000
mintaszám = 24							
várható érték = -0,228							
szórás = 0,186							
medián = -0,237							
módusz = -0,292							
$D_{\text{max}} = 0,05$							
$D_{\text{krit}} = 0,2693$							

4/3. táblázat: A $\log[\text{Mg}^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (5. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,042	0,042	-3,470	-2,439	0,007	0,035
2	1	0,042	0,083	-3,300	-1,402	0,081	0,002
3	5	0,208	0,292	-3,130	-0,366	0,360	-0,068
4	12	0,500	0,792	-2,960	0,671	0,749	0,043
5	5	0,208	1,000	-2,790	1,707	0,955	0,045
mintaszám = 24							
várható érték = -3,07							
szórás = 0,164							
medián = -3,038							
módusz = -3,0							
$D_{max} = 0,068$							
$D_{krit} = 0,2693$							

4/4. táblázat: A $\log[Ba^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (5. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,042	0,042	-2,740	-1,646	0,049	-0,007
2	2	0,083	0,125	-2,640	-1,013	0,159	-0,034
3	5	0,208	0,333	-2,540	-0,380	0,352	-0,019
4	7	0,292	0,625	-2,440	0,253	0,590	0,035
5	5	0,208	0,833	-2,340	0,886	0,813	0,020
6	2	0,083	0,916	-2,240	1,519	0,936	-0,020
7	1	0,042	0,958	-2,140	2,152	0,984	-0,026
8	1	0,042	1,000	-2,040	2,785	0,997	0,003
mintaszám = 24							
várható érték = -2,480							
szórás = 0,158							
medián = -2,508							
módusz = -2,537							
$D_{max} = 0,035$							
$D_{krit} = 0,2693$							

4/5. táblázat: A $\log[Sr^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (5. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	F(x)	D
1	2	0,083	0,083	-0,532	-2,075	0,019	0,064
2	1	0,042	0,125	-0,500	-1,472	0,071	0,054
3	0	0,000	0,125	-0,468	-0,868	0,192	-0,067
4	4	0,167	0,292	-0,436	-0,264	0,397	-0,105
5	8	0,333	0,625	-0,404	0,340	0,633	-0,008
6	5	0,208	0,833	-0,372	0,943	0,826	0,007
7	3	0,125	0,958	-0,340	1,547	0,939	0,019
8	1	0,042	1,000	-0,308	2,151	0,984	0,016
mintaszám = 24							
várható érték = -0,422							
szórás = 0,053							
medián = -0,417							
módusz = -0,540							
$D_{max} = 0,105$							
$D_{krit} = 0,2693$							

4/6. táblázat: A $\log[Si]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (5. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{emp}$	$F(x)_{emp}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	1	0,042	0,042	-4,300	-3,939	0,000	0,042
2	0	0,000	0,042	-4,150	-3,485	0,001	0,041
3	0	0,000	0,042	-4,000	-3,030	0,002	0,040
4	0	0,000	0,042	-3,850	-2,576	0,005	0,037
5	0	0,000	0,042	-3,700	-2,121	0,017	0,025
6	0	0,000	0,042	-3,550	-1,667	0,048	-0,006
7	0	0,000	0,042	-3,400	-1,212	0,113	-0,071
8	1	0,042	0,083	-3,250	-0,758	0,224	-0,141
9	5	0,208	0,291	-3,100	-0,303	0,382	-0,091
10	7	0,292	0,583	-2,950	0,152	0,560	0,023
11	5	0,208	0,792	-2,800	0,606	0,726	0,066
12	3	0,125	0,920	-2,650	1,061	0,855	0,065
13	2	0,083	1,000	-2,500	1,515	0,935	0,066
mintaszám = 24							
várható érték = -3,00							
szórás = 0,333							
medián = -2,970							
módusz = -2,970							
$D_{max} = 0,141$							
$D_{krit} = 0,2693$							

4/7. táblázat: A $\log[As]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (5. csoport)

osztály	n_i (db)	$f(x)_{\text{emp}}$	$F(x)_{\text{emp}}$	x_f	u	$F(x)$	D
1	6	0,250	0,250	-3,835	-0,728	0,233	0,017
2	7	0,292	0,542	-3,670	-0,395	0,348	0,194
3	3	0,125	0,666	-3,505	-0,062	0,476	0,190
4	2	0,083	0,750	-3,340	0,270	0,606	0,144
5	1	0,042	0,792	-3,175	0,603	0,726	0,066
6	2	0,083	0,875	-3,010	0,935	0,826	0,049
7	1	0,042	0,917	-2,845	1,268	0,898	0,019
8	0	0,000	0,917	-2,680	1,601	0,945	-0,029
9	0	0,000	0,917	-2,515	1,933	0,973	-0,057
10	0	0,000	0,917	-2,350	2,266	0,988	-0,072
11	0	0,000	0,917	-2,185	2,599	0,995	-0,079
12	2	0,083	1,000	-2,020	2,931	0,998	0,002

mintaszám = 24	
várható érték = -3,474	
szórás = 0,496	
medián = -3,638	
módusz = -3,638	
$D_{\text{max}} = 0,194$	
$D_{\text{krit}} = 0,2693$	

4/8. táblázat: A $\log[\text{Zn}^{2+}]$ empirikus és elméleti eloszlásfüggvény értékei (5. csoport)



7.3. Nyomelemdúsulást meghatározó geokémiai folyamatok

7.3.1. A dunai üledékek rétegvízének nyomelem eloszlását szabályozó geokémiai folyamatok

Arra a kérdésre, hogy egy vízminőségi csoporton belül a vizsgált kilenc nyomelem (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , As , Fe , Mn , Zn^{2+} , Si , Al^{3+}) felszín alatti vizekben történő dúsulását milyen geokémiai folyamatok szabályozzák, főkomponensanalízis segítségével kaphatunk választ. A normalitás vizsgálat eredményeképpen a 1. vízminőségi csoportot jellemző 14 paraméter közül a pH, alkalinitás, kémiai oxigénigény (KOI), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Fe és Si koncentráció logaritmusának eloszlása tekinthető közelítőleg normálisnak, ezért a főkomponensanalízist forgatás nélkül a paraméterek logaritmizált értékével az *SPSS + V4.0* (1990) számítógépes statisztikai programmal végeztem el. Az eredményül kapott főkomponenssúlyokat, sajátértékeket (λ) és sajátérték százalékokat ($\lambda\%$) a 5. táblázatban foglaltam össze.

	I.	II.	III.	IV.
alkalinitás	0,868	-0,007	0,200	0,050
pH	-0,118	0,316	-0,550	-0,580
KOI	0,091	0,348	0,721	0,214
Ca^{2+}	0,242	0,869	-0,284	0,189
Mg^{2+}	0,938	0,029	0,104	0,167
Fe	-0,302	-0,357	-0,063	0,640
Ba^{2+}	0,903	-0,123	-0,132	-0,130
Sr^{2+}	0,825	-0,435	0,212	0,083
Li^+	0,644	-0,183	0,336	-0,364
Si	0,223	0,890	-0,273	0,138
λ	3,766	2,135	1,209	1,034
$\lambda\%$	46,26	26,22	14,82	12,70

5. táblázat: Az 1. vízminőségi csoport főkomponenssúlyai és sajátértékei

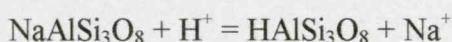
A dunai-üledékek vízáramlási rendszerének átmeneti területén elhelyezkedő 1. vízminőségű csoporttal végzett főkomponensanalízis négy olyan főkomponenst eredményezett, amelyek saját értéke nagyobb mint 1. Az I. főkomponensben legnagyobb súllyal és azonos előjellel szerepel az alkalinitás, Mg^{2+} , Ba^{2+} és a Sr^{2+} . Ez a háttérváltozó kisebb mértékben hatással van a kutak vizének Li^+ tartalmára is. A korrelációs mátrix alapján (6. táblázat) a Sr^{2+} a Na^+ -, Mg^{2+} - és Ba^{2+} -nal mutat szoros pozitív kapcsolatot. A Mg^{2+} korrelációja a Na^+ -nal szorosabb ($r_{\text{Mg}^{2+}-\text{Na}^+} = 0,53$), mint a Ca^{2+} -nal ($r_{\text{Mg}^{2+}-\text{Ca}^{2+}} = 0,28$). Pozitív korreláció van a vízminták Ba^{2+} és Mg^{2+} ($r_{\text{Ba}^{2+}-\text{Mg}^{2+}} = 0,73$), illetve a Ba^{2+} és Na^+ koncentrációja között ($r_{\text{Ba}^{2+}-\text{Na}^+} = 0,68$).

Kisebb mértékben, de pozitívan korrelál a vizek Li^+ tartalma a Na^+ és a Ba^{2+} koncentrációval ($r_{\text{Li}^+ - \text{Na}^+} = 0,33$, $r_{\text{Li}^+ - \text{Ba}^{2+}} = 0,40$). A felszín alatti vizek nátrium tartalmának forrásául a földpátok oldódási folyamata, illetve az agyagásványok felületén kötött Na^+ Ca^{2+} -ra és Mg^{2+} -ra történő kicserélődési folyamata tekinthető. Mivel a Na^+ és a Ca^{2+} közötti negatív korreláció nem jelentős ($r_{\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+} = -0,32$), feltételezhetően a Na^+ , Ca^{2+} és Mg^{2+} között az ioncsere nem a legjellemzőbb folyamat a vizsgált területen.

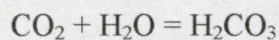
	alk.	pH	KOI	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	As	Fe	Zn^{2+}	Mn	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Li^+	Si
alk.	1,00													
pH	0,07	1,00												
KOI	0,05	0,37	1,00											
Na^+	0,41	-0,39	-0,12	1,00										
Ca^{2+}	0,19	0,01	0,14	-0,32	1,00									
Mg^{2+}	0,87	-0,13	0,09	0,53	0,28	1,00								
As	0,12	0,09	-0,16	0,41	-0,71	-0,09	1,00							
Fe	-0,17	-0,13	-0,01	-0,08	-0,10	-0,23	0,07	1,00						
Zn^{2+}	-0,16	-0,23	0,20	-0,03	0,43	0,01	-0,35	0,26	1,00					
Mn	-0,46	-0,12	0,06	-0,55	0,49	-0,26	-0,74	0,16	0,31	1,00				
Ba^{2+}	0,66	-0,15	0,03	0,68	0,21	0,73	0,09	-0,33	0,12	-0,52	1,00			
Sr^{2+}	0,67	-0,17	0,10	0,86	-0,25	0,74	0,27	-0,18	-0,16	-0,51	0,71	1,00		
Li^+	0,08	-0,08	-0,36	0,33	0,03	0,12	0,22	-0,03	0,25	-0,24	0,40	0,11	1,00	
Si	0,18	0,02	0,18	-0,38	0,87	0,27	-0,73	-0,22	0,37	0,41	0,15	-0,25	0,08	1,00

6. táblázat: Az 1. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek korrelációs mátrixa

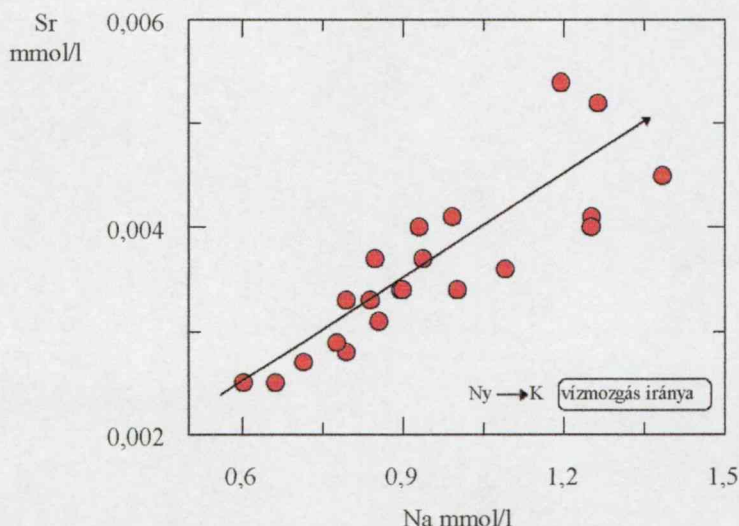
A vékonycsiszolat vizsgálatok alapján a földpát tartalom albitnak bizonyult, ezért a felszín alatti édesvizek nátrium tartalmát a vizsgált területen valószínűleg az albit mállása szolgáltatja. Az albit oldódása egy irreverzibilis reakció, amelynek első lépése az albit Na^+ tartalmának H^+ -ra való kicserélődése (Althaus, Tirtadinata 1989).



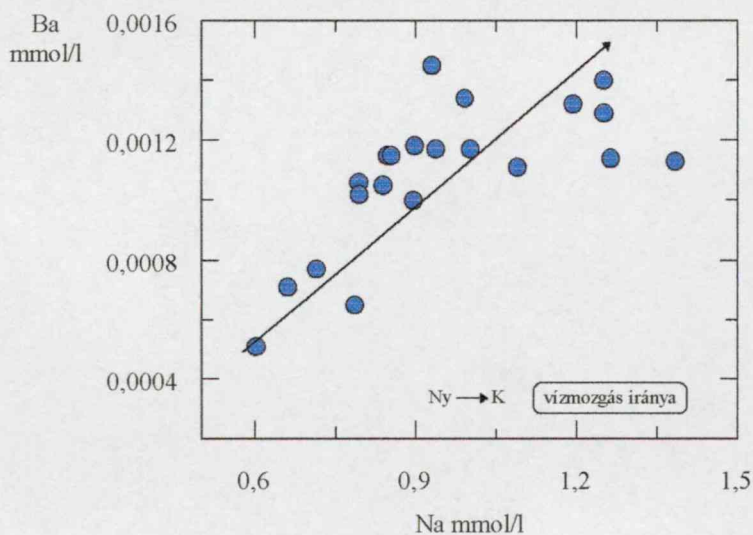
Az ehhez szükséges H^+ -t az üledék szerves anyagának oxidatív átalakulása során képződött CO_2 és víz reakciója adja. A széndioxid vízben történő oldódásakor nemcsak hidrogénion, hanem karbonát- és hidrogén-karbonátiónek is képződnek.



A H^+ koncentráció növekedése a földpátok (albit) mállásának kedvez, amely hatására a rétegvíz Na^+ tartalma növekszik.



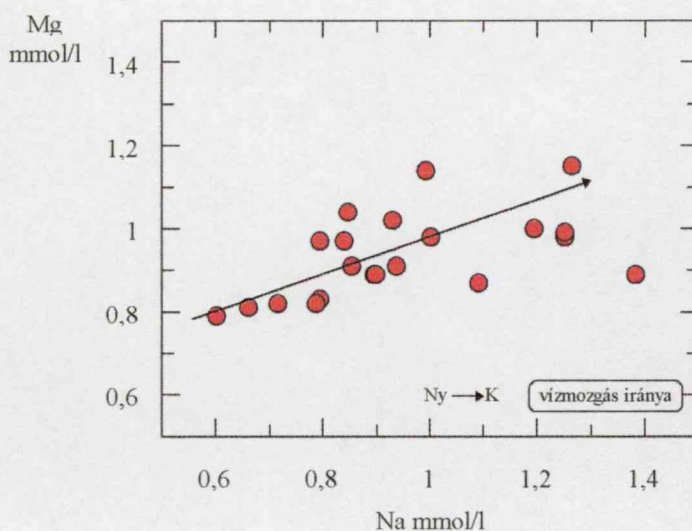
17/a. ábra: Az 1. vízminőségi csoportot alkotó kutak vizében a Sr ionkoncentráció a Na^+ tartalom függvényében



17/b. ábra: Az 1. vízminőségi csoportot alkotó kutak vizében a Ba ionkoncentráció a Na^+ tartalom függvényében

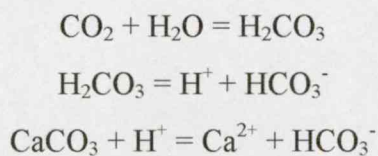
A 17/a,b,c. ábra alapján a felszín alatti víz mozgásának irányában a Na ionkoncentráció növekedésével a vízminták Sr^{2+} , Ba^{2+} és Mg^{2+} koncentrációja nő. Mivel az albit rácsában a Mg^{2+} és a Ba^{2+} nem fordul elő (Koch, Strókay 1967), ezért feltételezhető, hogy a Sr^{2+} , Ba^{2+} és Mg^{2+} nem az albit, hanem egy ettől eltérő ásványfázis mállásával kerül a felszín alatti vízbe.

A muszkovit és illit összetételében a Mg^{2+} kimutatható. A csillámok rácsában K^+ -t a Sr^{2+} és Ba^{2+} helyettesítheti, egyes esetekben Li^+ -nal való helyettesítés is előfordulhat (Koch, Strókey 1967). Mindezeket figyelembe véve elmondható, hogy a vizsgált területen a felszín alatti víz Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} és Na^+ koncentrációjának a kialakításában több ásványfázis párhuzamos mállása játszik szerepet. Mivel az első főkomponensben (5. táblázat) a pH főkomponenssúlya ellentétes előjellel szerepel a Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} és Li^+ koncentráció főkomponenssúlyához képest, ezért feltételezhető, hogy a rétegvíz H^+ koncentrációjának növekedése indukálja a mállási folyamatot, növelve ezzel a felszín alatti víz Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ és Li^+ tartalmát.



17/c. ábra: Az I. vízminőségi csoportot alkotó kutak vizében a Mg ionkoncentráció a Na ionkoncentráció függvényében

A II. főkomponensben a legnagyobb súllyal és azonos előjellel fordul elő a Ca^{2+} és a Si. A felszín alatti vizek Ca^{2+} tartalma a kőzet-víz kölcsönhatás eredményeképpen a kalcit reverzibilis oldódásával kerül a vizekbe. A kalcit oldódásának mértékét a karbonátos kőzettel érintkező víz H^+ koncentrációja szabályozza (Appelo, Postma 1993), amely függvénye a szerves anyag bomlásából származó és vízben oldott széndioxid parciális nyomásának. A széndioxid oldatba kerülése során az alábbi egyensúlyi folyamatok játszódnak le:

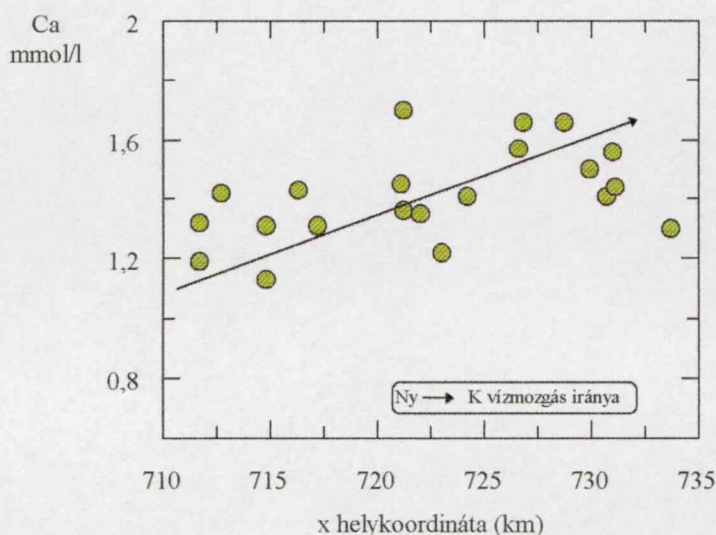


$$K = \frac{[Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]}$$

K: egyensúlyi állandó

[]: ion aktivitás

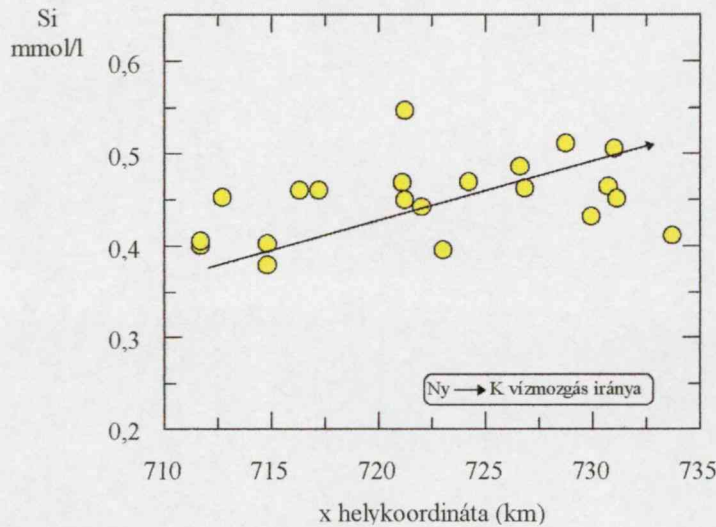
A tömeghatás törvénye értelmében a H^+ koncentráció növekedésével (pH csökkenésével) a vizek Ca iontartalma növekszik. A felszín alatti vizek pH értékét a $CaCO_3$ -ot tartalmazó üledék és a víz között kialakuló egyensúly nagymértékben meghatározza. A kalcit oldódása, mint puffer folyamat akadályozza meg a nagy H^+ koncentráció kialakulását. A vizsgált területen a rétegvíz Ca^{2+} tartalma a vízmozgás irányába nő (18/a. ábra), amely az üledék kalcit tartalmának az oldódásával értelmezhető. Az oldódást megelőzően, a kalcittal érintkező víz pH-jának a csökkenését kell feltételezni.



18/a. ábra: A Ca ionkoncentráció változása a vízmozgás irányába a dunai-üledékek vízáramlási rendszerének átmeneti területén

A II. főkomponensben a Si koncentráció nagy főkomponenssúllyal való szereplése, illetve a Ca iontartalommal mutatott szoros pozitív korrelációja ($r_{Si-Ca^{2+}} = 0,87$) magyarázható azzal a ténnyel, hogy a vizes közeg pH-ja nemcsak a kalcit oldhatóságát, hanem az oldat Si tartalmát is befolyásolja. A Si az üledék földpát tartalmának a mállásával és amorf kvarc tartalmának az oldódásával kerülhet a rétegvizekbe. A SiO_2 hidroszol oldhatósága (4. ábra) a pH növekedésével nő (Grasselly 1988, Appelo, Postma 1993). Mivel ezen a területen a vízminták Si tartalma a mélységgel nem mutat korrelációt, a vízmozgás irányába a Si koncentráció - a Ca

ionkoncentrációhoz hasonlóan - nő (18/b. ábra), ezért a vizek szilícium tartalmát feltételezhetően, nem az amorf kvarc oldódása, hanem a szilikát ásványok mállása szabályozza, amely a rétegvíz pH csökkenésének hatására következik be.

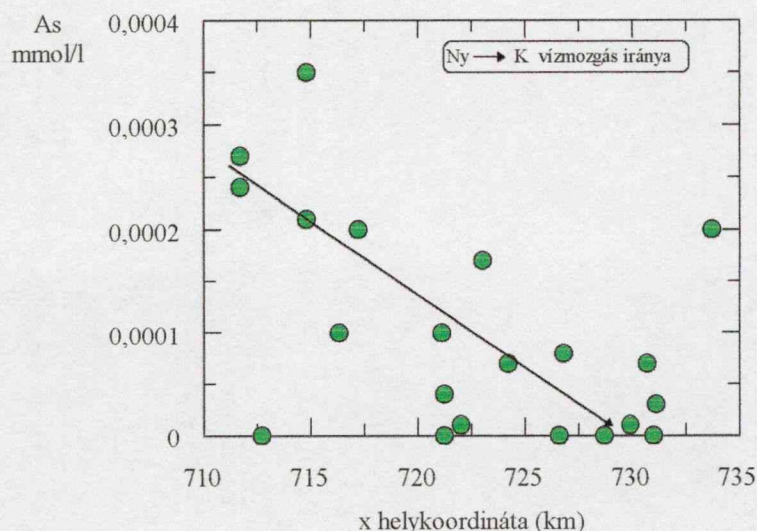


18/b. ábra: A Si koncentráció változása a vízmozgás irányába a dunai-üledékek vízáramlási rendszerének átmeneti területén

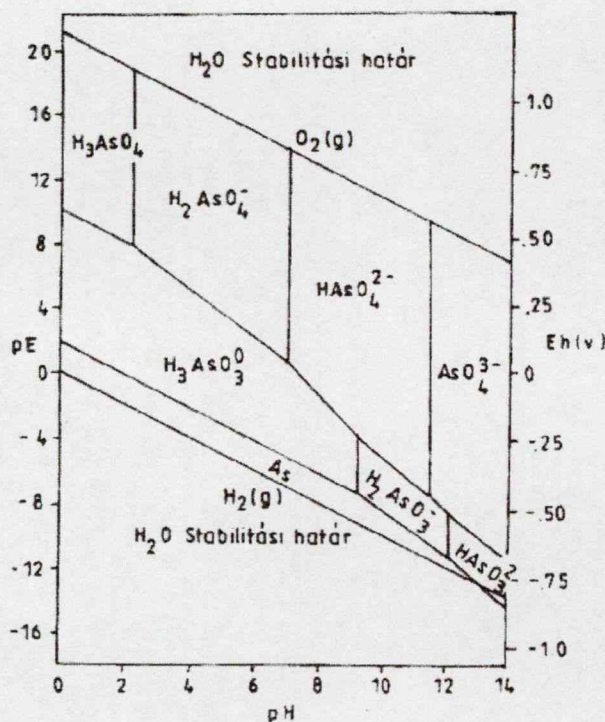
A korrelációs együtthatók alapján a Ca^{2+} koncentrációval a szilíciumon kívül a vízminták As tartalma is korrelál ($r_{\text{As-Ca}^{2+}} = -0,71$), azonban ez a kapcsolat negatív. A 18/c. ábrán a vízmozgás irányába a víz As koncentrációja csökken a vizsgált területen. A természetes vizek pH és redoxpotenciál tartományában az arzén HAsO_4^{2-} , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4 formában van jelen (19. ábra). A vizes közegből az arzén oxianionként adszorbeálódhat az üledék vas-, mangán-oxidhidrát, agyagásvány és szerves anyag tartalmán (Onishi, Sandell 1955, Laxen 1985). Az As a KOI-vel és a Fe tartalommal nem mutat kapcsolatot, az As a Mn-nal negatívan korrelál. Mindezekből arra lehet következtetni, hogy a vizsgált területen az arzén elsősorban az üledék agyagásvány tartalmán adszorbeálódik. A Ca^{2+} és az As közötti negatív kapcsolat ($r_{\text{As-Ca}^{2+}} = -0,71$) értelmezhető a felszín alatti víz pH változásával, amely ellentétes hatást fejt ki a rétegvíz Ca^{2+} és As tartalmára. A pH csökkenés hatására az üledék kalcit tartalma oldódik, a rétegvíz arzén koncentrációja csökken. Balistrieri és Murray (1982) vizsgálata alapján azt tapasztalta, hogy a vízben oxianion formájában jelenlevő As adszorpciójának mértéke a pH csökkenésével nő az üledék felületén.

Az 20. ábrán a rétegvíz Mn és As koncentrációjának az alakulása látható a vízmozgás irányába. A víz áramlásának irányába az rétegvíz arzén tartalma csökken, a Mn tartalma, pedig nő.

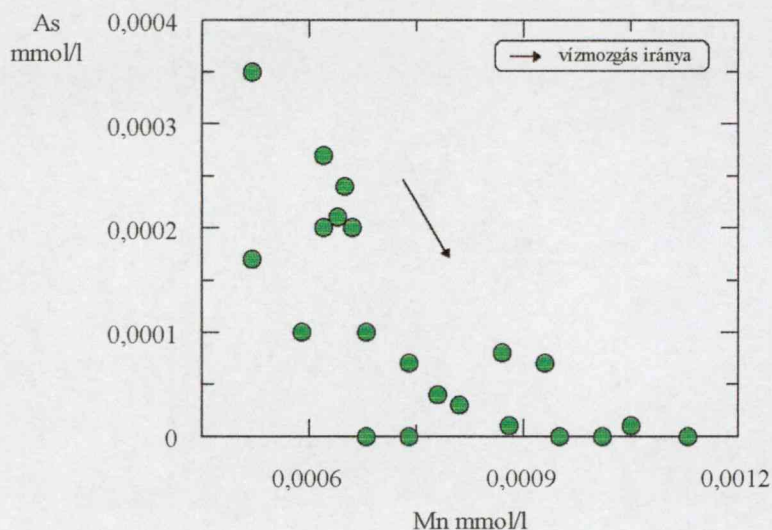
Ez a negatív összefüggés ($r_{\text{Mn-As}} = -0,74$) szintén a H^+ koncentráció változásával magyarázható. A mangán az üledékekben oxihidrát formájában van jelen, a pH csökkenés hatására a mangán-oxihidrát tartalom oldódik (Grasselly, 1988), ugyanakkor a H^+ koncentráció növekedésével az üledéken történő As adszorpció mértéke nő.



18/c. ábra: Az As koncentráció változása a vízmozgás irányába a dunai-üledékek vízáramlási rendszerének átmeneti területén



19. ábra: Az arzén - víz rendszer a pH és redoxpotenciál függvényében



20. ábra: A Mn és As ionkoncentráció változása a vízmozgás irányába a dunai-üledékek vízáramlási rendszerének átmeneti területén.

A III. főkomponensben a legnagyobb főkomponenssúllyal és ellentétes előjellel a KOI és a pH fordul elő. Ez a háttérváltozó az üledék szerves anyagának oxidatív degradációjával hozható kapcsolatba. A szerves anyag degradációja során a széndioxid mellett vízoldható szerves anyag is képződik, amelynek mennyisége a kémiai oxigénigénnyel (KOI) arányos (Varsányi, 1985).

A IV. főkomponensben a vízminták Fe koncentrációja a pH-val mutat negatív kapcsolatot. A vas a mangánhoz hasonlóan az üledékben oxihidrát formájában van jelen. A vasoxihidrát oldhatósága az oldat H^+ koncentrációjának érzékeny függvénye (Hem, 1972), pH csökkenés hatására az üledék vas tartalma, a mangánhoz hasonlóan, oldódik (Grasselly, 1988).

A kapott eredmények alapján valószínűsíthető, hogy a Duna üledékein a felszín alatti vízáramlási rendszer átmeneti területén a vízminőséget elsődlegesen az üledék szilikát ásvány (földpát, illit és muszkovit) tartalmának a mállása határozhatja meg. A szerves anyagok oxidatív átalakulása során képződött CO_2 az üledékekkel érintkező víz pH-ját módosítja, annak H^+ koncentrációját növeli. A pH csökkenés hatására az üledék földpát, muszkovit, illit, kalcit, vas- és mangánoxihidrát tartalma oldódik. A nyomelemek közül a Sr^{2+} , Ba^{2+} , és Li^+ feltételezhetően az üledék csillám (muszkovit) tartalmának a mállásával kerül oldatba. Az arzén felszín alatti vizekben történő dúsulását a vizes közeg pH-ja szabályozza ezen a területen. A H^+ koncentráció növekedésével a vízmozgás irányába a víz As tartalma csökken, amely a pH csökkenés hatására az üledék felületén - elsősorban annak agyagásvány tartalmán - történő arzén adszorpció mértékének a növekedésével magyarázható.

A dunai-üledékek vízáramlási rendszerének megcsapolási területén elhelyezkedő 2. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek közül a forgatás nélküli főkomponensanalízist a pH-val, KOI-el, illetve a Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , As, Fe, Mn, Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Si koncentráció logaritmusával végeztem el. Az eredményül kapott főkomponensek közül az I. főkomponens (7. táblázat) egy olyan háttérváltozóval azonosítható, mely azonos módon fejt ki hatást az ezen a területen elhelyezkedő kutak vizeinek Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} és Sr^{2+} tartalmára és ezzel ellentétes a hatása a Na^+ koncentrációra.

	I.	II.	III.	IV.
pH	-0,497	0,050	0,278	0,595
KOI	-0,623	0,029	0,372	-0,432
Na^+	-0,884	0,164	0,040	0,077
Ca^{2+}	0,960	-0,161	0,049	-0,026
Mg^{2+}	0,968	-0,021	0,063	-0,036
As	-0,543	-0,601	-0,059	0,149
Fe	0,191	-0,127	0,810	-0,348
Mn	0,420	-0,689	0,029	0,300
Zn^{2+}	0,207	0,271	0,508	-0,480
Ba^{2+}	0,930	0,139	0,132	0,126
Sr^{2+}	0,967	0,095	0,031	0,030
Li^+	-0,085	0,470	-0,050	0,101
Si	0,680	0,213	-0,243	-0,090
λ	6,097	1,277	1,222	1,040
$\lambda\%$	63,27	13,25	12,68	10,80

7. táblázat: A 2. vízminőségi csoport főkomponenssúlyai és sajátértékei

A korrelációs mátrixban (8. táblázat) a Na^+ a Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Ba^{2+} - és Sr^{2+} -nal szoros negatív kapcsolatot mutat, amelyeket a 21/a,b,c,d. ábra mutat be. Ezen a területen a felszín alatti víz Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} és Mg^{2+} koncentrációja a vízmozgás irányába a vizek Na^+ koncentrációjának a függvényébe csökken. A számolt főkomponens súlyok és a 21/a,b,c,d. ábra alapján feltételeztem, hogy a vízminőséget elsődlegesen meghatározó folyamatnak a vízben oldott Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} és Mg^{2+} vízmozgás irányába történő, az agyagásványok cserepozíciójában levő Na^+ -nal való ioncseréje tekinthető.

Mivel a pH és a KOI azonos előjellel szerepel ebben a főkomponensben, ezért a két kémiai paraméter közötti pozitív kapcsolat az üledék szerves anyagának a degradációjával nem magyarázható. A korrelációs mátrix alapján a pH nem túl szoros, de negatív kapcsolatot mutat a vízminták Ca, Mg, Ba, Sr és pozitívat a Na ionkoncentrációjával. Ebből arra következtettem,

hogy a H^+ is helyettesítheti az agyagásványok cserepozíciójában levő Na^+ -t, amely a vízmozgás irányába a H^+ koncentráció csökkenését, azaz a rétegvíz pH növekedését eredményezi. Hasonló eredményt kapott Varsányi (1994), aki számítógépes programmal szimulálta a vizsgált területen a víz folyási útja mentén a a rétegvíz pH változását.

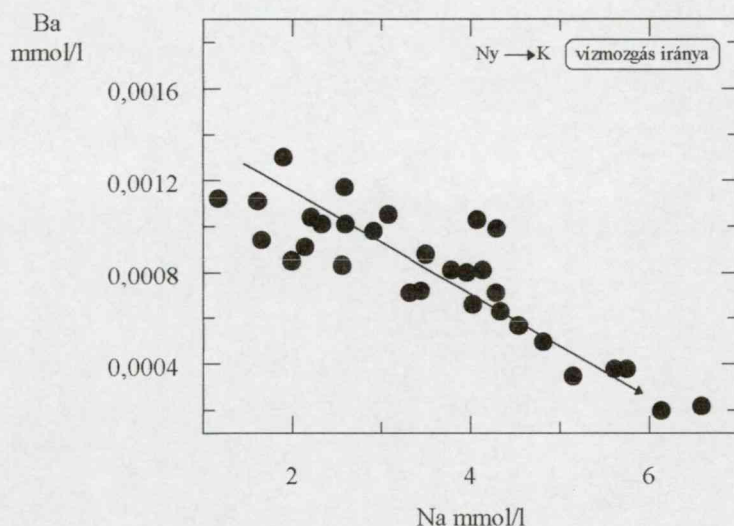
	alk.	pH	KOI	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	As	Fe	Zn^{2+}	Mn	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Li^+	Si
alk.	1,00													
pH	0,09	1,00												
KOI	0,59	0,09	1,00											
Na^+	0,42	0,43	0,55	1,00										
Ca^{2+}	-0,44	-0,56	-0,42	-0,92	1,00									
Mg^{2+}	-0,39	-0,49	-0,45	-0,93	0,96	1,00								
As	0,17	0,30	0,51	0,50	-0,41	-0,48	1,00							
Fe	-0,05	0,00	0,38	-0,08	0,18	0,13	0,25	1,00						
Zn^{2+}	-0,13	0,02	-0,02	-0,09	0,09	0,12	-0,17	0,08	1,00					
Mn	-0,55	-0,11	-0,20	-0,40	0,47	0,33	0,12	0,22	0,13	1,00				
Ba^{2+}	-0,31	-0,30	-0,53	-0,80	0,79	0,83	-0,59	0,09	0,23	0,33	1,00			
Sr^{2+}	-0,42	-0,45	-0,52	-0,94	0,89	0,94	-0,59	0,09	0,11	0,33	0,83	1,00		
Li^+	0,53	0,17	0,16	0,10	-0,21	-0,10	-0,20	-0,14	0,13	-0,47	0,06	0,03	1,00	
Si	-0,02	-0,46	-0,31	-0,69	0,76	0,78	-0,42	0,02	0,17	0,24	0,70	0,74	0,14	1,00

8. táblázat: A 2. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek korrelációs mátrixa

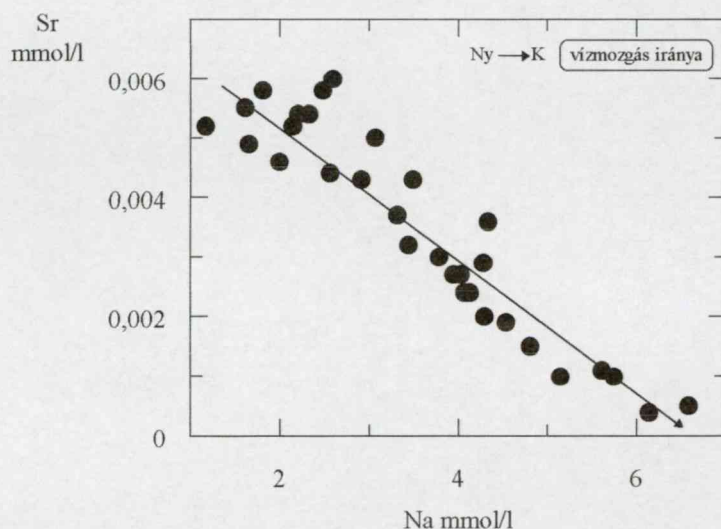
Ugyanebben a főkomponensben a Si tartalom ellentétesen korrelál a KOI-val és a pH-val. A Si koncentráció változását mutatja be a 22/a. ábra a kutak helykoordinátájának a függvényében. Köztudott, hogy a Si^{4+} oldataiban nem stabilis. A felszín alatti vizet újonnan képződött aluminohidroszilikát (agyagásvány) rácsába beépülve vagy SiO_2 hidroszol formájában hagyhatja el (Grasselly, 1988). A SiO_2 hidroszol oldhatósága az oldat pH-jának növekedésével nő (4. ábra). A vizsgált területen a szilícium koncentráció azonban a pH növekedés, azaz a vízmozgás irányába csökken, ezért valószínűleg a felszín alatti vizek Si tartalmát elsősorban másodlagos szilikát ásványok képződése szabályozza.

A vizes közeg pH-jának változása hatással lehet ezen a területen a vizek arzén tartalmára is. Az első főkomponensben az As és a pH azonos előjellel szerepel. A 22/b. ábrán a vízmozgás, azaz a pH növekedés irányába a rétegvíz As koncentrációja nő. Ez a pozitív kapcsolat az anionadszorpció mértékének a pH függésével értelmezhető. A pH növekedés hatására az üledék felületén történő anion adszorpció mértéke csökken (James, Healy 1972, Balistrieri, Murray 1982). Mindezek alapján feltételezhető, hogy ezen a területen a vizek As tartalmának a kialakításában fontos szerepet játszik az arzén deszorpciója az üledék felületéről, amely a pH növekedés hatására következik be. A felszín alatti víz KOI tartalmának növekedésével az As

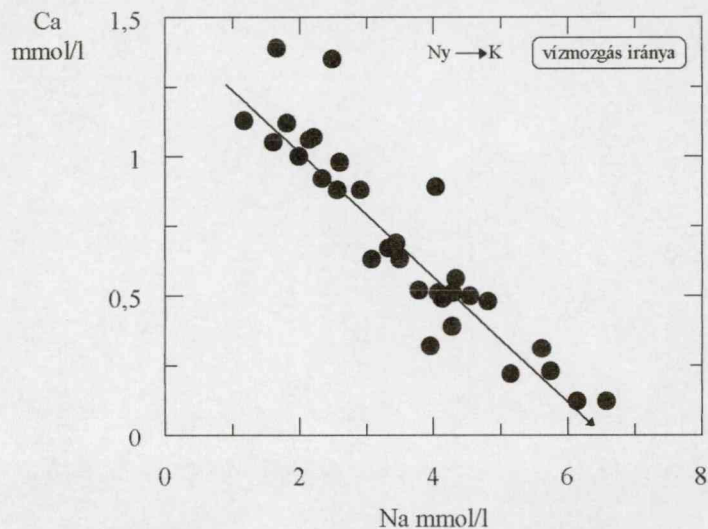
koncentráció is növekszik (23. ábra). Az arzén és a KOI pozitív kapcsolatából ($r_{As-KOI} = 0,51$) arra következtettem, hogy a vizsgált területen összefüggés van az üledék szerves anyag és arzén tartalma között. Mivel az arzén az üledék szerves anyagán is adszorbeálódhat (Onishi, Sandell 1955, Laxen 1985), a szerves anyag oxidatív átalakulásakor mobilizálódik és a felszín alatti vízbe kerül.



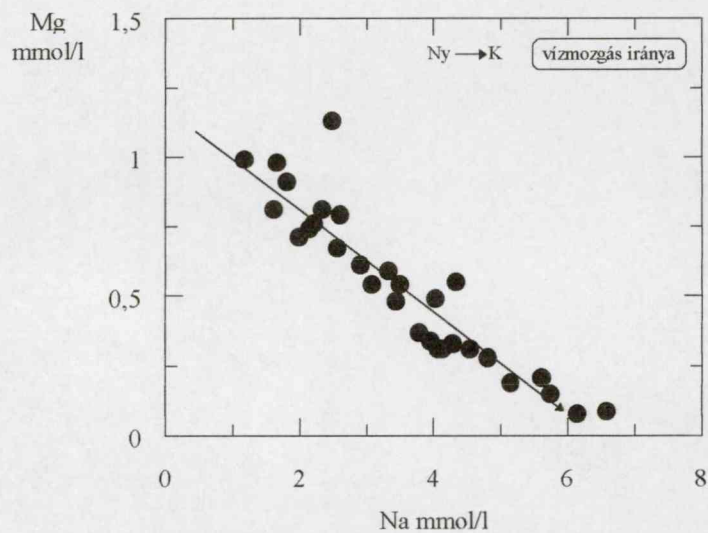
21/a. ábra: A 2. vízminőségi csoportot alkotó kutak vizében a Ba^{2+} koncentráció és a Na^+ tartalom kapcsolata



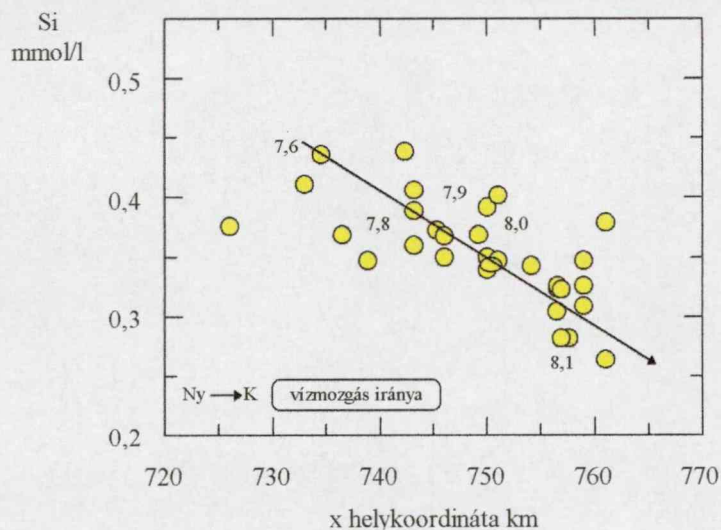
21/b. ábra: A 2. vízminőségi csoportot alkotó kutak vizében a Sr^{2+} koncentráció és a Na^+ tartalom kapcsolata



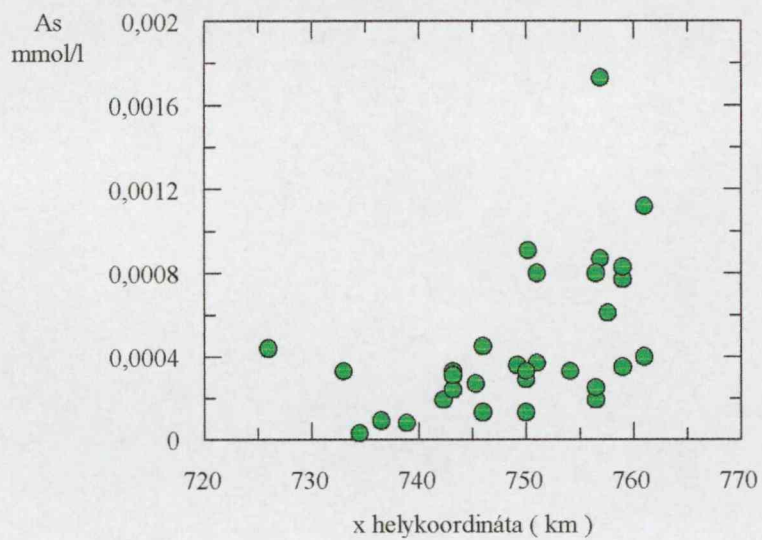
21/c. ábra: A 2. vízminőségi csoportot alkotó kutak vízében a Ca^{2+} tartalom és a Na^+ koncentráció kapcsolata



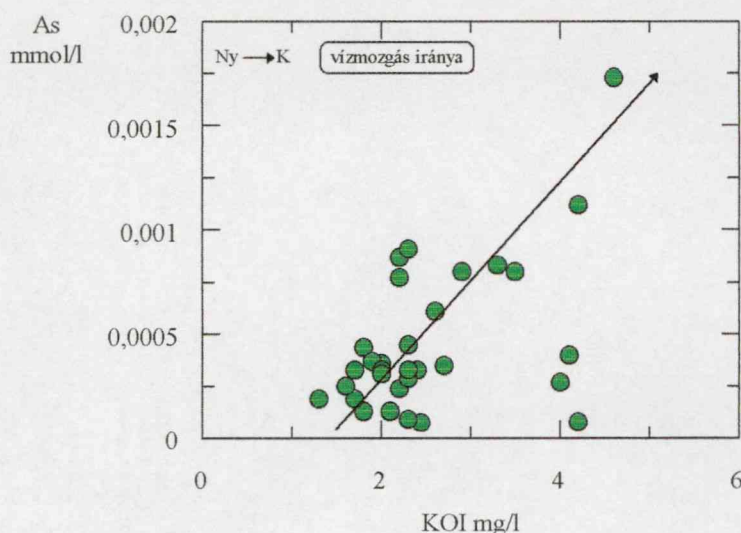
21/d. ábra: A 2. vízminőségi csoportot alkotó kutak vízében a Mg^{2+} tartalom és a Na^+ koncentráció kapcsolata



22/a. ábra: A Si koncentráció változása a 2. vízminőségi csoportot alkotó kutak helykoordinátájának a függvényében



22/b. ábra: Az As koncentráció változása a 2. vízminőségi csoportot alkotó kutak helykoordinátájának a függvényében



23. ábra: Az As koncentráció és a KOI kapcsolata a dunai-üledékek vízáramlási rendszerének megcsapolási területén

A II. főkomponensben az arzén és mangán pozitív összefüggése értelmezhető azzal a ténnyel, hogy a mangán-oxidhidrát a felületén az As-t oxianionként adszorbeálja (Newman et al., 1985). A szerves anyag oxidatív átalakulása O_2 , MnO^{3-} , MnO_2 , SO_4^{2-} segítségével egymást követő lépésekben megy végbe (Froehlich et al. 1979, Sawlan, Murray 1983, Balistrieri, Murray 1986). Az üledékkel eltemetődött szerves anyag mennyisége az ülepedési sebességtől függ (Wilson et al. 1985). A víz/üledék határfelület a legaktívabb reakció zóna, kis üledékképződési sebesség esetén elegendő oxigén áll rendelkezésre a szerves anyag oxidációjához. Nagyobb sebességű üledékképződésnél az oxigén hamar elfogy és az üledékben már nem az oxigén, hanem a MnO_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- szerepel oxidáló ágensként az átalakulásban. A szerves anyag oxidációja során a mangán redukálódik és oldható formába kerül, ami az As mobilizációjával jár együtt.

A dél-alföldi üledékes kőzeteken történő As adszorpció lehetőségének és mértékének a vizsgálata során két magminta került kiválasztásra. A egyik magminta Tótkomlósról 242,5 m mélységből való, a másik Bácsalmásról származik 61 m mélységből. A tótkomlósi minta marosi, a bácsalmási minta dunai üledéknek tekinthető. Az arzén üledékes kőzeteken történő adszorpciója a kőzet vas, szerves anyag és agyagásvány tartalmához köthető (Farmer, Johnson 1985, Laxen 1985), így a magminták kiválasztásánál a következő szempontokat vettem figyelembe: a két magminta különböző lehordási területről származzon; viszonylag nagy legyen a finom frakció aránya mind a két magmintában; a mobilizálható vas tartalmuk eltérő és mobilizálható As tartalmuk kicsiny legyen (9. táblázat). Az arzén adszorpció vizsgálatához a két magmintával és az As tartalmú oldat

sorozattal adszorpciós izotermákat vettem fel (24. ábra). Az így kapott görbék telítési görbéknek felelnek meg.

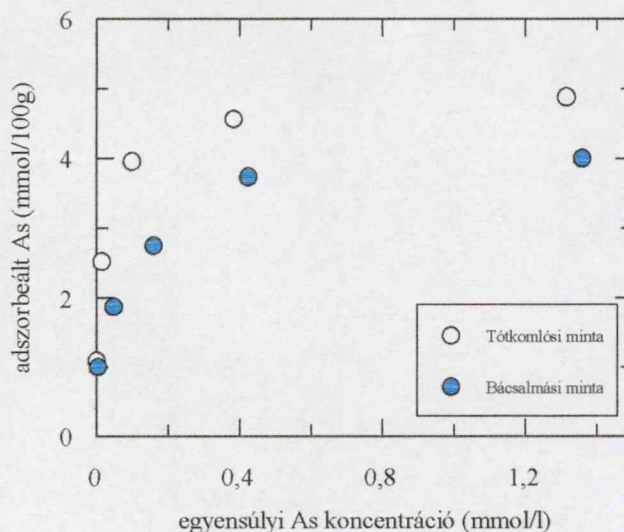
származási hely	mélység m	<0,063 mm frakció %	mobilizálható		C _{org} %	CO ₃ ²⁻ tartalom %
			As mg/kg	Fe g/kg		
Tótkomlós	242,5	88	0,24	25,81	0,03	12,1
Bácsalmás	61	41	0,75	3,82	0,08	10,3

9. táblázat: A magminták jellemzői

Mind a két magmintánál az adszorpciós izotermák maximumai közel azonos 1,20 mmol/l egyensúlyi arzén koncentrációnál jelentkeznek. A tótkomlói minta 4,88 mmol/100g adszorbeált arzén mennyiséggel, a bácsalmási minta 4,00 mmol/100g értékkel mutat maximális adszorpciót (10. táblázat). Az egyensúlyi oldatok pH értékeinek a kiegyenlítődéséből és a két magminta jelentős karbonát tartalmából arra következtettem, hogy CaCO₃ oldódás játszódott le a két magminta és az As tartalmú oldatok kölcsönhatásának eredményeként. A természetben azonban erősen savas kémhatású felszín alatti vizek nincsenek, feltételezhető, hogy ezek kialakulását különböző pufferfolyamatok (pl: CaCO₃ oldódása) gátolják, határt szabva ezzel az arzén adszorpciós és deszorpciós folyamatainak. A két magmintán az As dúsulás mértékét összehasonlítva látható, hogy az arzén adszorpciót a kőzet összetétele (finom frakció aránya, Fe tartalom, szerves anyag tartalom) befolyásolja. A több finom frakciót és lényegesen több vasat tartalmazó tótkomlói minta több As adszorbeált, mint a bácsalmási (Hrabovszki, 1995).

kiindulási As koncentráció mmol/l	kiindulási pH (mért)	egyensúlyi As koncentráció		adszorbeált As mennyiség		egyensúlyi pH (mért)	
		Tótkomlós	Bácsalmás	Tótkomlós	Bácsalmás	Tótkomlós	Bácsalmás
		mmol/l		mmol/100g			
-	6,2	-	-	-	-	8,3	8,1
0,050	6,7	0,001	0,005	1,091	1,001	5,2	8,1
0,130	7,0	0,015	0,048	2,520	1,872	8,2	8,1
0,253	7,2	0,099	0,160	3,955	2,746	8,2	8,1
0,505	7,4	0,384	0,425	4,560	3,733	8,2	8,1
1,266	7,7	1,316	1,360	4,880	4,000	8,1	8,2

10. táblázat: A kiindulási és egyensúlyi arzén oldatokra vonatkozó mért értékek



24. ábra: Adszorpció izotermák

A III. főkomponensben a kutak vizeinek Fe tartalma azonos módon változik a Zn^{2+} tartalommal. A vasoxihidrát felületén történő Zn^{2+} adszorpció fontos szerepet játszik a természetes vizek cink koncentrációjának a kialakításában (Johnson, 1986).

A IV. főkomponensben a Fe, Zn^{2+} és a KOI között pozitív korreláció van. A szerves anyag oxidációjában az üledék vasoxid (Fe_2O_3) tartalma mint oxidálószer vehet részt (Froehlich et al. 1979, Balistrieri, Murray 1986). Ennek során a Fe^{3+} redukálódik, Fe^{2+} formájában a rétegvízbe jut, ami a vasoxid felületén adszorbeált Zn^{2+} mobilizációjával jár együtt. A szerves anyag degradációjában képződött vízoldható szerves anyag is oldatba kerül, növelve ezzel a rétegvíz KOI tartalmát.

Mindezeket figyelembe véve elmondható, hogy a dunai-üledékek vízáramlási rendszerének megcsapolási területén a felszín alatti víz Ba^{2+} , Sr^{2+} tartalmát az agyagásványok cserepozíciójában levő Na^+ -al való ioncseréje szabályozza elsősorban. A felszín alatti víz H^+ koncentrációjának kialakításában az üledék szerves anyagának degradációja nem meghatározó. Az üledékkel érintkező víz pH-jának a kialakításában H^+ és Na^+ közötti ioncsere folyamat játszhat lényegesebb szerepet. A vizsgált területen a felszín alatti vizekben az As dúsulását két geokémiai folyamat együttes hatása határozza meg. Az egyik folyamat a vízmozgás irányába a pH növekedés hatására bekövetkező arzén deszorpciója az üledék felületéről. Az üledéken történő arzén adszorpció mértékét az üledékkel érintkező víz pH-ja mellett az adszorbens összetétele (finom frakció aránya, Fe tartalma, szerves anyag tartalma) is befolyásolja. A deszorpció folyamatmal párhuzamosan játszódik le az üledék szerves anyagának oxidatív átalakulása, amelyben a vas- és mangánnoxihidrátjai mint oxidálószer vehetnek részt. A szerves anyag degradációja során a vas

és mangán redukálódik, majd oldatba kerül. A Zn^{2+} rétegvízben való dúsulását az üledék vasoxihidrárt tartalmán történő Zn^{2+} adszorpciója befolyásolja. A szerves anyag oxidatív degradációjával a Fe, Mn, As mellett a Zn^{2+} is mobilizálódik és a felszín alatti vízbe jut. A szilícium tartalom kialakításában nem oldódási folyamat, hanem másodlagos szilikátásványok képződése a meghatározó geokémiai folyamat.

7.3.2. Az Ős-Tisza és mellékfolyói által lerakott üledék rétegvízének nyomelem eloszlását szabályozó geokémiai folyamatok

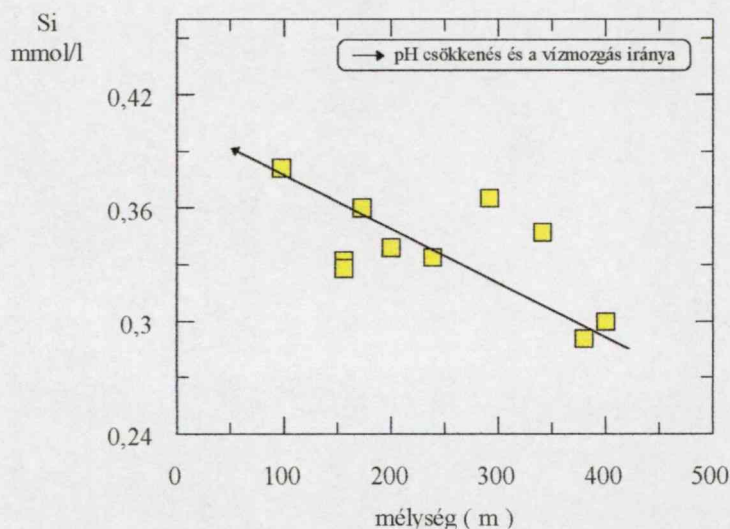
A klaszter analízis eredményeként (7. ábra) az Ős-Tisza és mellék folyói által feltöltött területen két eltérő vízminőségi csoport helyezkedik el. A 3. csoportba tartozó 10 vízminta a 98 m – 400 m mélység intervallumból származik. A 4. csoportot 7 kút alkotja, a vízminták 333 m – 450 m közötti mélységből valók. A kutak száma egyik csoportban sem haladja meg a vizsgált paraméterek (alkalinitás, mélység, pH, KOI, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , As, Fe, Zn^{2+} , Mn, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Si) számát, ezért a főkomponensanalízis helyett a korrelációanalízist alkalmaztam annak kiderítésére, hogy a rétegvíz nyomelem dúsulását ezen a területen milyen geokémiai folyamatok szabályozzák. A 15 változó egymás közötti korrelációs koefficiensét számoltam, majd a korrelációs együtthatókat a 11. és 12. táblázatba foglaltam össze.

	alk.	mélység	pH	KOI	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	As	Fe	Zn^{2+}	Mn	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Li^+	Si
alk.	1,00														
mélység	-0,26	1,00													
pH	-0,70	0,01	1,00												
KOI	0,73	-0,54	-0,29	1,00											
Na^+	0,97	-0,13	-0,59	0,73	1,00										
Ca^{2+}	0,76	-0,37	-0,87	0,52	0,60	1,00									
Mg^{2+}	0,80	-0,40	-0,86	0,48	0,63	0,98	1,00								
As	-0,25	0,16	-0,25	-0,26	-0,39	0,19	0,36	1,00							
Fe	0,67	-0,48	-0,81	0,37	0,48	0,94	0,98	0,10	1,00						
Zn^{2+}	0,50	-0,16	-0,61	0,57	0,38	0,72	0,57	0,58	0,51	1,00					
Mn	0,37	-0,26	-0,58	0,35	0,20	0,73	0,59	0,72	0,59	0,92	1,00				
Ba^{2+}	0,90	-0,27	-0,87	0,55	0,79	0,93	0,96	-0,08	0,89	0,55	0,49	1,00			
Sr^{2+}	0,79	-0,42	-0,84	0,45	0,63	0,96	0,99	0,02	0,98	0,53	0,58	0,95	1,00		
Li^+	0,97	-0,08	-0,66	0,65	0,98	0,64	0,66	-0,32	0,52	0,39	0,23	0,83	0,67	1,00	
Si	0,30	-0,64	-0,14	0,70	0,29	0,36	0,32	-0,14	0,27	0,39	0,31	0,23	0,27	0,19	1,00

11. táblázat: A 3. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek korrelációs mátrixa

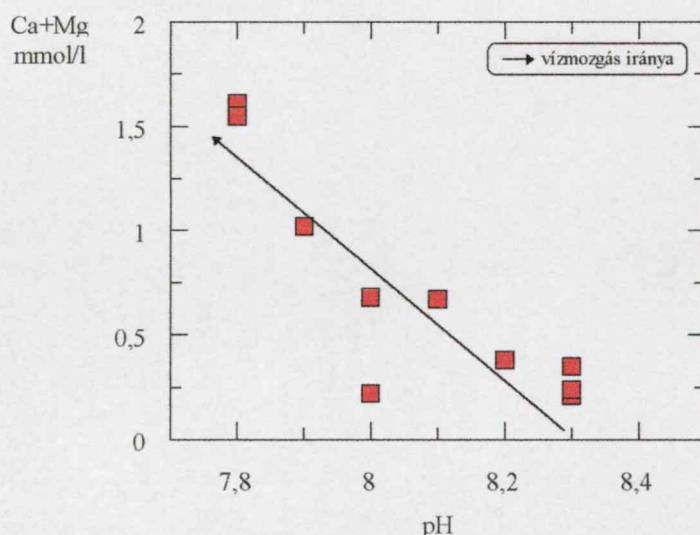
A 11. táblázat alapján a 3. vízminőségi csoportba tartozó vízminták kémiai paraméterei a pH kivételével a mélységgel negatívan korrelálnak.

A mélységgel szorosabb kapcsolatot csak a Si mutat. A rétegvíz Si koncentrációja mélység csökkenésével a vízmozgás irányába nő (25. ábra).

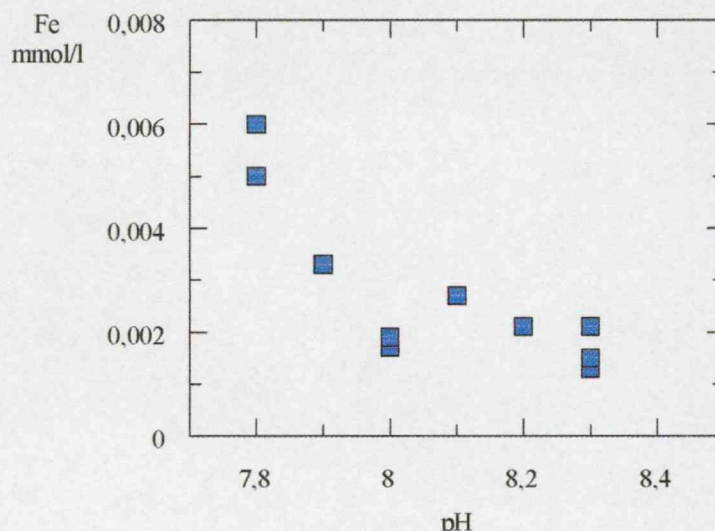


25. ábra: A Si koncentráció változása a mélységgel a vízmozgásának irányába (3. vízminőségi csoport)

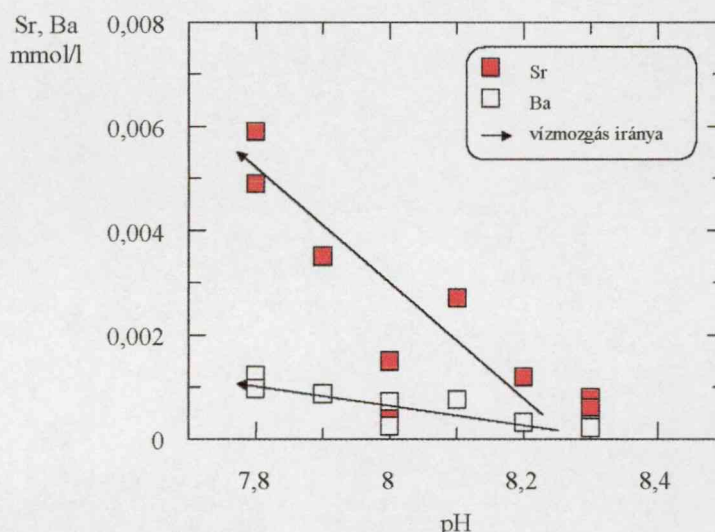
Ezen a területen a felszín alatti víz alkalinitása a Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ tartalommal, kisebb mértékben a kémiai oxigénigénnyel mutat pozitív kapcsolatot. A vízminták pH-ja és alkalinitása közötti összefüggés negatív ($r_{\text{pH-alk}} = -0,70$).



26/a. ábra: A 3. vízminőségi csoportba tartozó vízminták Ca^{2+} és Mg^{2+} koncentrációjának az összege a pH függvényében



26/b. ábra: A 3. csoport vízmintáinak Fe ionkoncentrációja az oldatok pH-jának a függvényében

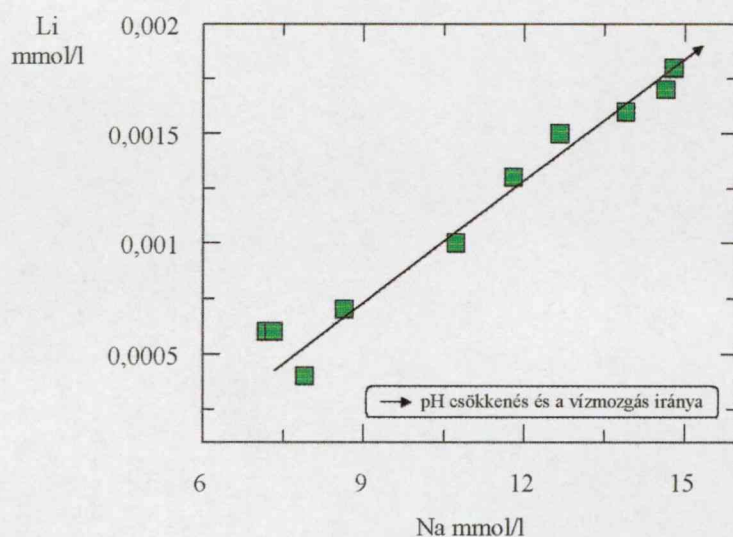


26/c. ábra: A 3. csoport vízmintáinak Ba és Sr ionkoncentrációja az oldatok pH-jának a függvényében

Szintén negatívan korrelál a vizsgált fő- és nyomelemváltozók közül a Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe, Ba^{2+} és Sr^{2+} koncentráció az oldatok pH-jával. A 26/a,b,c. ábrák mutatják be a pH hatását ezekre a kémiai paraméterekre. Az ábrák alapján a felszín alatti víz mozgásának irányába a pH csökkenésével a rétegvíz Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe, Ba^{2+} és Sr^{2+} tartalma nő a vizsgált területen. A Na^+ és a Li^+ koncentráció kisebb mértékben, de szintén negatívan korrelál a rétegvíz pH-jával. Mindezek alapján feltételeztem, hogy a vizsgált területen a felszín alatti víz fő- és nyomelem tartalma a rétegvízzel érintkező üledék oldódásával kerül az oldatba. Az üledék oldódásának a mértékét a vizes közeg H^+ koncentrációja szabja meg.

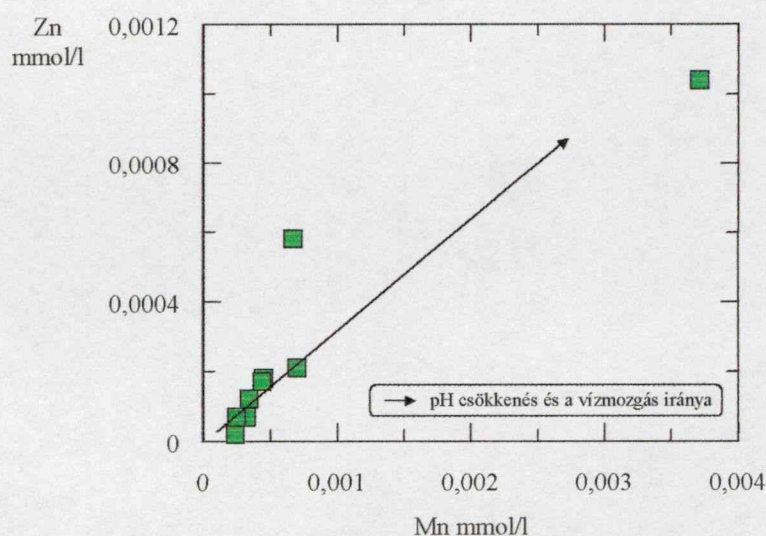
A pH és a KOI közötti nem túl szoros negatív kapcsolatból ($r_{\text{pH-KOI}} = -0,29$), valamint a KOI mélységgel mutatott fordított kapcsolatából ($r_{\text{KOI-mélység}} = -0,54$) arra következtettem, hogy a felfelé áramló víz H^+ koncentrációját az üledék szerves anyagának oxidatív átalakulásából származó és a vízbe beoldódó CO_2 módosítja. A degradáció előrehaladtával a rétegvízben a vízzoldható szerves anyag és a vízben oldott széndioxid mennyisége nő, a víz pH-ja csökken.

A Mg^{2+} és a Ca^{2+} szoros pozitív kapcsolatából ($r_{\text{Mg}^{2+}\text{-Ca}^{2+}} = 0,98$) valószínűsíthető, hogy ezen a területen a rétegvíz Mg iontartalma karbonát eredetű. A Mg^{2+} az üledék dolomit, a Ca^{2+} az üledék kalcit tartalmának az oldódásával kerülhet a felszín alatti vizekbe. A Sr^{2+} a Ca^{2+} - és Mg^{2+} -nal ($r_{\text{Sr}^{2+}\text{-Ca}^{2+}} = 0,96$, $r_{\text{Sr}^{2+}\text{-Mg}^{2+}} = 0,99$), a Li^+ a Na^+ -nal ($r_{\text{Li}^+\text{-Na}^+} = 0,98$), a Ba^{2+} a Ca^{2+} - és Mg^{2+} -nal korrelál szorosan ($r_{\text{Ba}^{2+}\text{-Ca}^{2+}} = 0,93$, $r_{\text{Ba}^{2+}\text{-Mg}^{2+}} = 0,96$), kisebb mértékben a Na^+ -nal is pozitív kapcsolatot mutat ($r_{\text{Ba}^{2+}\text{-Na}^+} = 0,79$). A Sr^{2+} és Ba^{2+} a kalcit és dolomit cellarácsában a Ca^{2+} -t, a csillámok rácsában K^+ -t a Ba^{2+} helyettesítheti, egyes esetekben Li^+ -nal való helyettesítés is előfordulhat (Koch, Strókay 1967). Mindezek alapján feltételezhető, hogy a vizsgált területen a felszín alatti víz Sr^{2+} tartalma elsősorban az üledék karbonátásványainak (kalcit és dolomit) oldódásával, Ba^{2+} tartalma részben karbonátásványok oldódásával, részben - a Na^+ és Li^+ -hoz hasonlóan - szilikátásványok mállásával kerülhet a vizsgált területen oldatba. Az üledékekkel érintkező víz H^+ koncentrációjának a növekedésével az üledék karbonát és szilikát ásvány tartalma oldódik, ezért a vízmozgás irányába a rétegvíz Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ , Si és Na^+ koncentrációja nő (26/a,b,c., 27. ábra).



27. ábra: A 3. csoport vízmintáinak Li és Na ionkoncentrációja közötti kapcsolat

A korrelációs mátrix (11. táblázat) alapján az oldatok pH-ja nemcsak a Fe, hanem kisebb mértékben a Mn és Zn^{2+} tartalomra ($r_{\text{pH-Mn}} = -0,58$, $r_{\text{pH-Zn}^{2+}} = -0,61$) is hatással van. A pH csökkenés hatására ezeknek a nyomelemeknek a koncentrációja nő a felszín alatti vízben. Az 28. ábra a rétegvíz Mn és Zn^{2+} tartalmának a változását mutatja be a víz áramlásának irányába. A vas és mangán tartalom negatív korrelációja az oldatok pH-jával az üledék vas- és mangánoxihidrát tartalmának pH csökkenés hatására bekövetkező oldódásával értelmezhető (Grasselly, 1988). A vízminták Mn koncentrációja az As és Zn^{2+} koncentrációval mutat szoros pozitív összefüggést ($r_{\text{Mn-As}} = 0,72$, $r_{\text{Mn-Zn}^{2+}} = 0,92$). Az arzén és mangán közötti pozitív kapcsolat magyarázható azzal a ténnyel, hogy a mangánoxihidrát az As-t oxianionként adszorbeálja (Newman et al. 1985) a felületén. A pH csökkenés hatására a Mn-oxihidrát oldódik, a felületén adszorbeálódott arzénnal együtt a felszín alatti vízbe kerül. Tessier és munkatársai (1995) a Zn^{2+} adszorpcióját vizsgálták a vas- és mangánoxihidrátban gazdag üledékeken. A vizsgálat során azt tapasztalták, hogy a Zn^{2+} adszorpció az üledék vas- és mangánoxidjain számottevő, azonban a Zn^{2+} nagyobb arányban adszorbeálódott az üledék mangánoxihidrát tartalmán, mint a vasoxihidrát. A korrelációs együtthatók ($r_{\text{Mn-Zn}^{2+}} = 0,92$, $r_{\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}} = 0,51$) alapján elmondható, hogy az általam vizsgált területen is a Zn^{2+} elsősorban az üledék mangánoxihidrát tartalmához köthető. A felszín alatti víz Zn^{2+} és As koncentrációjának a kialakításában a vizes közeg pH-ja közvetett módon játszik szerepet.

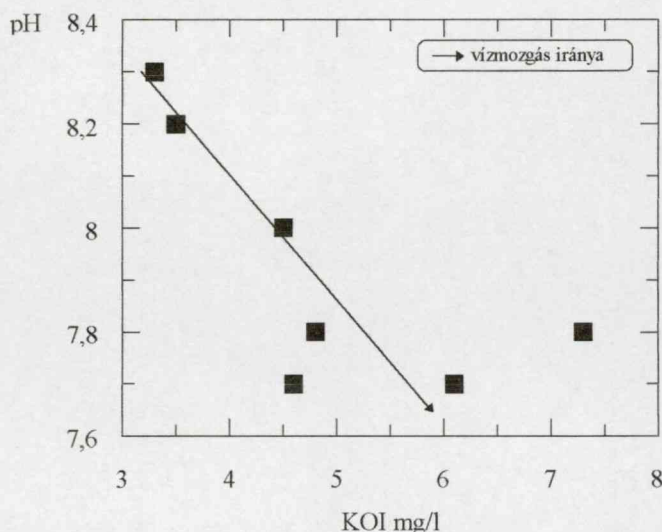


28. ábra: A 3. csoport vízmintáinak Zn és Mn ionkoncentrációja közötti kapcsolat

A 4. csoportba tartozó vízminták a 333 m és 450 m közötti mélységintervallumból származnak. A korrelációs mátrix alapján (12.táblázat) a 7 vízmintát jellemző paraméterek a pH kivételével a mélységgel fordított kapcsolatot mutatnak. A mélység csökkenésével, azaz a vízmozgás irányába a rétegvíz nyom- és főelem tartalma nő. A vízminták pH-ja az alkalinitással a Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , As, Fe, Zn^{2+} , Mn, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ tartalommal negatívan korrelál. A pH csökkenésével ezen kémiai paraméterek koncentrációja a vizsgált területen a felszín alatti vizekben nő. Mindezekből arra következtettem, hogy az Ős-Tisza üledékeinek ezen a területén a felszín alatti vízben a fő- és nyomelemek felhalmozódását a rétegvíz pH-ja jelentős mértékben meghatározza.

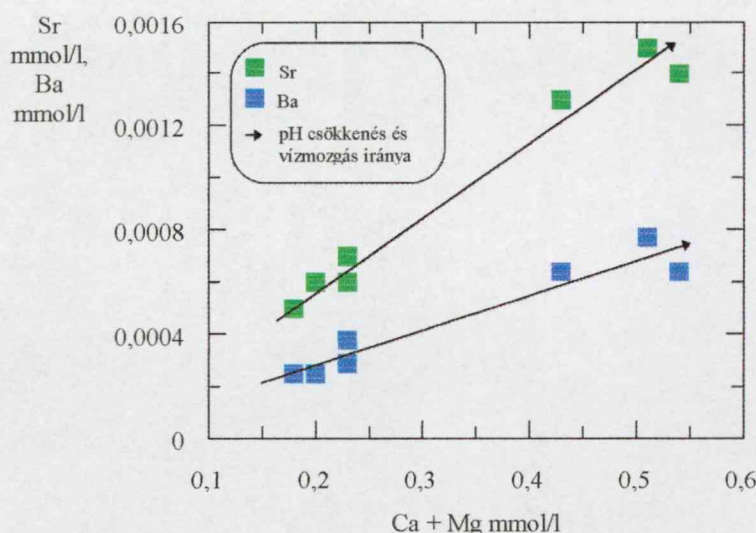
	alk.	mélység	pH	KOI	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	As	Fe	Zn^{2+}	Mn	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Li^+	Si
alk.	1,00														
mélység	-0,58	1,00													
pH	-0,96	0,54	1,00												
KOI	0,78	-0,44	-0,73	1,00											
Na^+	0,99	-0,55	-0,95	0,70	1,00										
Ca^{2+}	0,81	-0,91	-0,71	0,65	0,78	1,00									
Mg^{2+}	0,88	-0,77	-0,80	0,57	0,89	0,93	1,00								
As	0,59	-0,46	-0,51	0,95	0,49	0,62	0,45	1,00							
Fe	0,70	-0,52	-0,70	0,13	0,77	0,62	0,83	-0,09	1,00						
Zn^{2+}	0,66	-0,84	-0,69	0,50	0,62	0,77	0,65	0,46	0,48	1,00					
Mn	0,84	-0,69	-0,93	0,72	0,81	0,73	0,73	0,56	0,56	0,85	1,00				
Ba^{2+}	0,91	-0,84	-0,83	0,77	0,88	0,97	0,92	0,62	0,61	0,79	0,82	1,00			
Sr^{2+}	0,89	-0,83	-0,79	0,71	0,87	0,98	0,96	0,64	0,54	0,40	0,72	0,99	1,00		
Li^+	0,87	-0,52	-0,84	0,79	0,85	0,71	0,76	0,00	0,66	0,74	0,76	0,80	0,77	1,00	
Si	-0,16	-0,09	0,18	-0,03	-0,16	0,05	0,07	0,09	-0,03	-0,42	-0,21	-0,06	-0,01	0,30	1,00

12. táblázat: A 4. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek korrelációs mátrixa

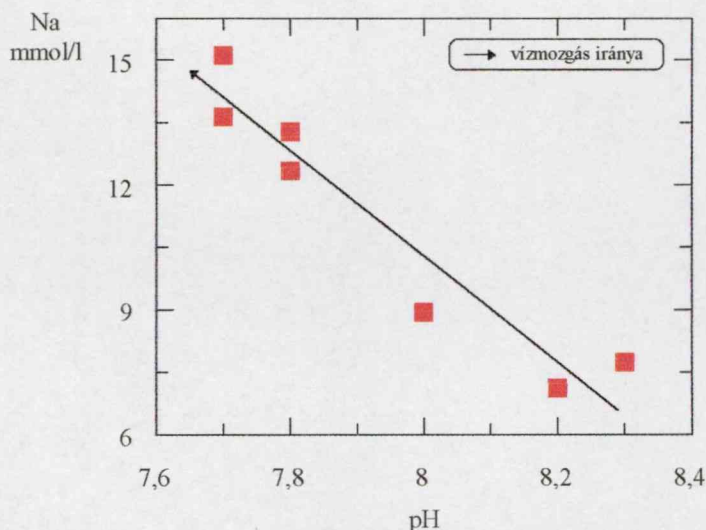


29. ábra: A 4. vízminőségi csoportot alkotó vízminták pH-ja és KOI tartalma közötti összefüggés

A KOI és a pH szoros negatív korrelációjából ($r_{\text{KOI-pH}} = -0,73$) feltételezhető, hogy a rétegvíz pH-ját az üledék szerves anyagának bomlásából származó és vízben oldott CO_2 mennyisége szabályozza. Az 29. ábrán látható, hogy a rétegvíz KOI tartalma a vízmozgás irányába nő, pH-ja csökken. A víz KOI tartalmának mélységgel történő ilyen jellegű változása magyarázható azzal, hogy a szerves anyag degradációjának mértéke a vízmozgás irányába nő. A mélység csökkenésével az oxidatív bomlás egyre több vízoldható szerves anyagot és széndioxidot eredményez, amely a rétegvíz KOI tartalmának a növekedésével és a víz pH-jának csökkenésével jár.

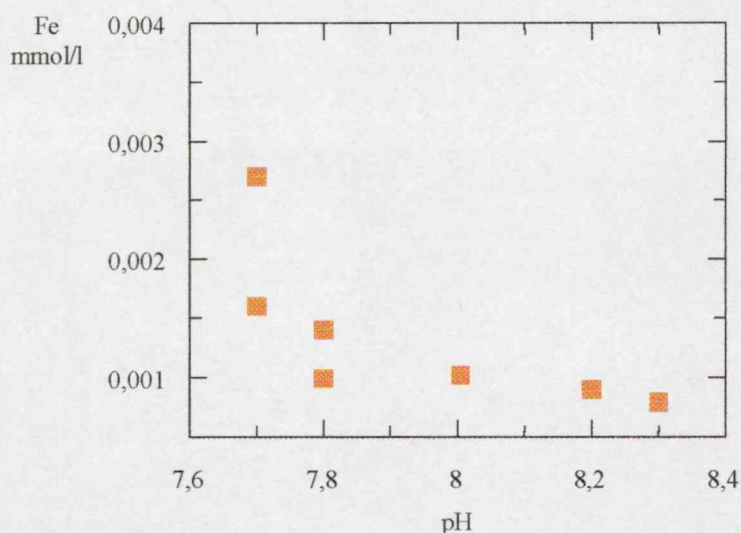


30/a. ábra: A Sr, Ba, Ca és Mg ionkoncentráció változása a pH csökkenés és a vízmozgás irányába (4. vízminőségi csoport)

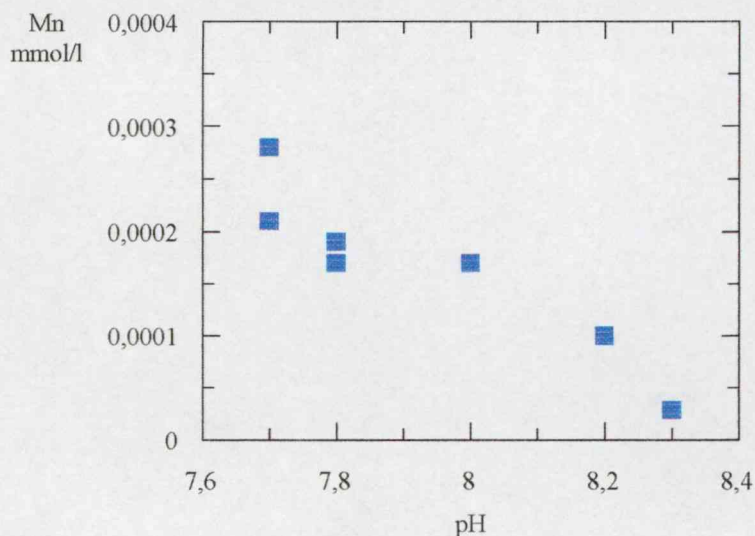


30/b. ábra: A Na^+ koncentráció változása a pH függvényében (4. vízminőségi csoport)

A H^+ koncentráció nökedésével a rétegvíz Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} és Na^+ koncentrációja is nő (30/a,b. ábra). A korrelációs koefficiensek alapján a Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} elsősorban az üledék karbonát tartalmánál az oldódásával, a Na^+ és a Li^+ szilikátjainak mállásával kerül a felszín alatti vizekbe, amely a felfelé áramló víz pH csökkenésének a hatására játszódik le a vizsgált területen. A Ba^{2+} szilikátok (csillámok) mállásával és karbonát ásványok oldódásával egyidejűleg kerül a felszín alatti vízbe.

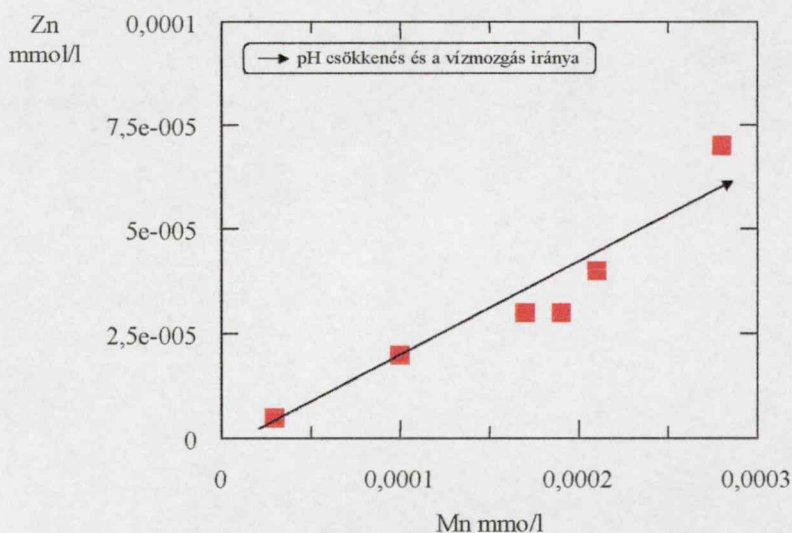


31/a. ábra: A vízminták Fe tartalma és pH-ja közötti kapcsolat (4. vízminőségi csoport)



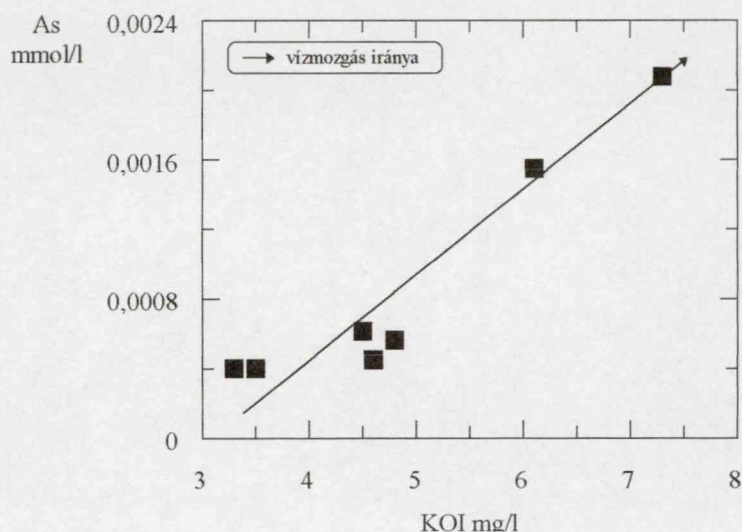
31/b. ábra: A vízminták Mn koncentrációja és pH-ja közötti kapcsolat (4. vízminőségi csoport)

A vízminták pH-ja valamint Fe és Mn tartalma közötti negatív korreláció ($r_{\text{Fe-pH}} = -0,52$, $r_{\text{Mn-pH}} = -0,93$) az üledék vas- és mangánnoxihidrát tartalmának az oldódásával értelmezhető, amely a H^+ koncentráció növekedés hatására következik be (31/a,b. ábra). A Zn^{2+} a Fe- és a Mn -al mutatott pozitív korrelációjából feltételezhető (12. ábra), hogy a Zn^{2+} az üledék vas- és mangánnoxihidrát tartalmán adszorbeálódik a vizsgált területen. A korrelációs koefficienseket összehasonlítva ($r_{\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}} = 0,48$, $r_{\text{Mn-Zn}^{2+}} = 0,85$) a Zn^{2+} elsősorban az üledék mangánnoxihidrát tartalmához köthető (32. ábra). A pH csökkenés miatt bekövetkező vas- és mangánnoxihidrát oldódás a Zn^{2+} oldatba jutását teszi lehetővé, ezért ezen a területen a pH hatása a rétegvíz Zn iontartalmára közvetetten a vas és mangánoxidok oldódásán keresztül érvényesül.



32. ábra: A vízminták Zn^{2+} koncentrációja és Mn tartalma közötti kapcsolat (4. vízminőségi csoport)

A korrelációs mátrix alapján a rétegvíz pH-jának a csökkenésével a vizek arzén koncentrációja nő. Ugyanakkor az As az üledék vas tartalmával nem, a mangán és szerves anyag tartalmával pozitívan korrelál. Mindezek alapján feltételeztem, hogy két folyamat együttes hatása alakítja ki a vizsgált területen a felszín alatti víz arzén koncentrációját. Az egyik folyamat a pH változás, a másik a szerves anyag diagenetikus átalakulása. A pH csökkenés hatására bekövetkező arzén tartalom növekedés közvetetten, az üledék mangánnoxihidrát tartalmának az oldódásán keresztül valósul meg. Az As és a KOI szoros pozitív kapcsolata ($r_{\text{As-KOI}} = 0,87$) alapján - amelyet a 33. ábra mutat be - valószínűsíthető, hogy az arzén az üledék szerves anyag tartalmán is megkötődik, és a szerves anyag oxidatív bomlásával kerül a felszín alatti vízbe.



33. ábra: Az As tartalom és a KOI kapcsolata (4. vízminőségi csoport)

A kapott eredmények alapján elmondható, hogy az Ős-Tisza és mellék folyói által lerakott üledékek nagy oldott anyag tartalmú rétegvizeiben a nyomelem koncentráció mélység függést mutat, az alulról felfelé áramló víz mozgásának irányába a vizek nyomelem tartalma nő. A nyomelem koncentráció mélységgel történő változása az üledék szerves anyagának oxidatív bomlásában képződött és vízben oldott széndioxid mennyiségével értelmezhető, amely meghatározó szerepet játszik a rétegvíz pH értékének az alakulásában, közvetve az üledék ásvány tartalmának az oldódásában. Ezen a területen a felszín alatti víz Sr^{2+} tartalma karbonát ásványok oldódásával, Li^+ , Si tartalma szilikát ásványok mállásával kerül oldatba. A Ba^{2+} részben karbonát, részben szilikát (csillám) eredetű. Az üledék vas- és mangánnoxihidrát tartalma pH csökkenés hatására oldódik ki az üledékből. Feltételezhetően az As és a Zn^{2+} az üledék mangánnoxihidrát tartalmán adszorbeálódik. A pH csökkenés közvetve, a mangánnoxihidrát oldódásán keresztül fejti ki hatását a rétegvíz As és Zn^{2+} koncentrációjára. A 3. csoport átlagos nyomelem koncentrációja – az As kivételével – nagyobb, mint a 4. csoporté. Összehasonlítva a két csoport átlagos KOI tartalmát (1/b. táblázat), a 3. csoport vízmintáinak KOI koncentrációja nagyobb. Ebből arra lehet következtetni, hogy a sekélyebb rétegekben a szerves anyag degradációja nagyobb mértékű, mint a mélyebben elhelyezkedő rétegekben, ami megmagyarázza a két csoport átlagos nyomelem koncentrációjában mutatkozó különbséget. A mélyebb rétegeket megcsapoló 4. csoport vízmintáinak nagyobb As tartalmának az alakulásában nemcsak a pH csökkenés, hanem a szerves anyag oxidatív átalakulása is szerepet játszik.

7.3.3. A Körös medence rétegvízének nyomelem eloszlását szabályozó geokémiai folyamatok

A normalitás vizsgálat eredménye alapján, a Körös medence területén elhelyezkedő 5. csoportba ($h < 300$ m) tartozó 24 vízminta 14 vizsgált paramétere közül, csak a pH, KOI, illetve Mg^{2+} , As, Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} és Si koncentráció logaritmusának eloszlása írható le közelítőleg normális eloszlással. Ezért a pH és a KOI logaritmusával, illetve a hat elem ionkoncentrációjának logaritmusával végeztem el a főkomponens analízist, három tengely Varimax módszerrel történő derékszögű forgatásával. Az eredményül kapott főkomponenssúlyokat a 13. táblázatban foglaltam össze. Arra a kérdésre, hogy a Körös medence 300 méternél sekélyebb rétegeinek vizében a nyom- és főelemek dúsulását milyen geokémiai folyamatok szabályozzák, a változók egymásközötti korrelációja adhat bővebb felvilágosítást. A korrelációanalízishez a következő paramétereket használtam fel: alkalinitás, mélység, pH, KOI, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , As, Fe, Zn^{2+} , Mn, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Si. A számolt korrelációs koefficienseket a 14. táblázat tartalmazza.

	I.	II.	III.
pH	-0,580	0,680	0,120
KOI	0,777	0,217	0,467
Mg^{2+}	0,917	-0,042	-0,134
As	0,654	-0,059	0,378
Zn^{2+}	-0,021	-0,002	0,904
Ba^{2+}	0,729	0,061	0,123
Sr^{2+}	0,870	0,055	-0,200
Si	0,275	0,890	-0,048
λ	3,573	1,313	1,270
$\lambda\%$	58,05	21,33	20,63

13. táblázat: Az 5. vízminőségi csoport főkomponenssúlyai és sajátértékei

A főkomponenssúlyok alapján a 13. táblázat I. főkomponensében a kutak vizének kémiai oxigénigénye (KOI), magnézium, bárium és stroncium ionkoncentrációja azonos előjellel és nagy főkomponenssúllyal szerepel. Ugyanakkor ez a háttérváltozó kisebb hatással van a vízminták arzén tartalmára, illetve negatív hatást fejt ki az oldatok pH-jára. A pH és a KOI az első főkomponensben ellentétes előjellel szerepel, ugyanakkor a 14. táblázat alapján a két változó közötti negatív korreláció nem túl szoros ($r_{KOI-pH} = -0,23$).

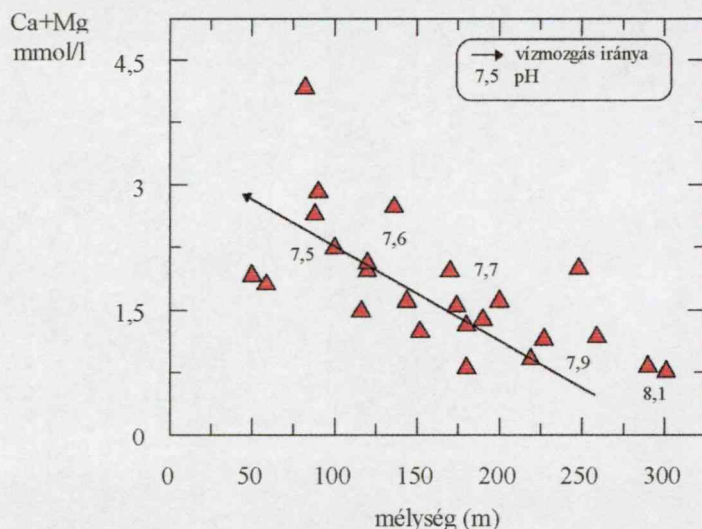
A pH a mélységgel pozitívan korrelál, azaz a vízmozgás irányába – a mélyebb rétegek felől a sekélyebb rétegek felé – a rétegvíz H^+ koncentrációja csökken. Mivel a KOI és a mélység között

számottevő kapcsolat nem kimutatható (14. táblázat), ezért a pH mélységfüggése nem magyarázható az üledék szerves anyagának a diagenezisével.

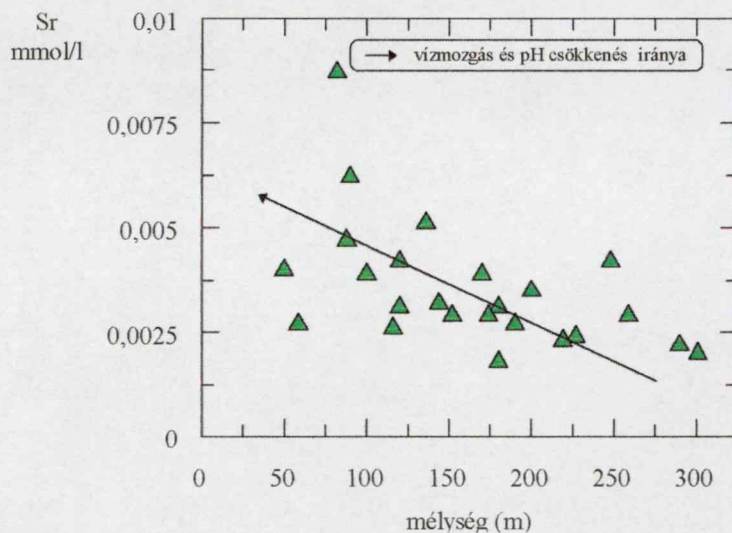
	alk.	mélység	pH	KOI	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	As	Fe	Zn ²⁺	Mn	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Li ⁺	Si
alk.	1,00														
mélység	0,18	1,00													
pH	-0,28	0,42	1,00												
KOI	0,70	-0,03	-0,23	1,00											
Na ⁺	0,60	0,31	0,14	0,35	1,00										
Ca ²⁺	0,28	-0,67	-0,51	0,51	-0,11	1,00									
Mg ²⁺	0,50	-0,59	-0,45	0,57	0,06	0,87	1,00								
As	0,32	-0,22	-0,46	0,45	0,05	0,45	0,40	1,00							
Fe	0,57	-0,38	-0,47	0,44	0,19	0,63	0,71	0,47	1,00						
Zn ²⁺	0,14	0,06	0,22	0,30	0,02	-0,10	-0,04	-0,08	-0,16	1,00					
Mn	-0,20	-0,86	-0,44	0,03	-0,34	0,58	0,44	0,17	0,36	-0,13	1,00				
Ba ²⁺	0,85	0,12	-0,27	0,66	0,48	0,35	0,58	0,32	0,45	0,00	-0,15	1,00			
Sr ²⁺	0,48	-0,52	-0,40	0,56	0,04	0,91	0,97	0,40	0,71	-0,07	0,38	0,58	1,00		
Li ⁺	0,64	0,75	0,07	0,25	0,46	-0,35	-0,09	-0,10	0,01	0,00	-0,66	0,60	0,06	1,00	
Si	0,11	0,32	0,29	0,42	0,12	0,04	0,14	0,10	-0,03	-0,03	-0,34	0,21	0,18	0,25	1,00

14. táblázat: Az 5. vízminőségi csoportot jellemző paraméterek korrelációs mátrixa

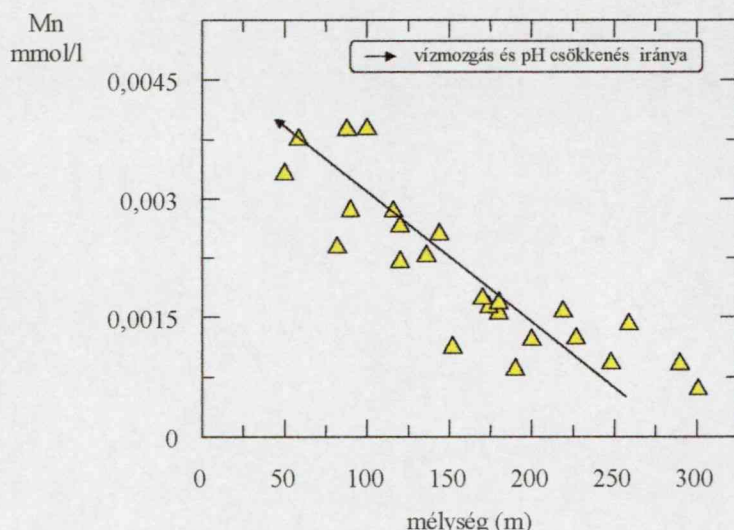
Ebből arra következtettem, hogy az üledék szerves anyagának degradációja módosíthatja az üledékekkel érintkező víz pH-ját, de számottevően nem szabályozza azt. Ezért a szerves anyag oxidatív átalakulásán kívül létezik egy másik folyamat, amely nagy mértékben meghatározza ezen a területen a felszín alatti víz H⁺ koncentrációját. Ez a folyamat a felfelé áramló rétegvíz hőmérsékletének a csökkenése. Ismeretes, hogy az üledék szerves anyagának oxidációja során képződött és a rétegvízben oldott széndioxid oldhatósága nő a víz hőmérsékletének a csökkenésével. A víz széndioxid koncentrációjának a növekedésével a víz pH-ja csökken. A 13. táblázat I. főkomponensében szereplő főkomponenssúlyok előjelét figyelembe véve elmondható, hogy a pH csökkenés hatására a vizek Mg²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺ és As koncentrációja nő. A korrelációs mátrix alapján (14. táblázat) a pH csökkenés hasonló hatást fejt ki a vízminták Ca²⁺, Mn és Fe tartalmára is. A felszín alatti víz Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ és a Mn koncentrációjának mélységgel való változását mutatják be a 34/a,b,c, ábrák. Ezeknek a fő- és nyomelemeknek az ionkoncentrációja a vízmozgás irányába nő. A 14. táblázatban a Ca²⁺ a Mg²⁺-nal, a Sr²⁺ a Ca²⁺- és a Mg²⁺-nal, a Ba²⁺ a Mg²⁺-nal mutat számottevő pozitív korrelációt, azaz feltételezhető, hogy a Sr²⁺ és a Ba²⁺ a Ca²⁺- és Mg²⁺-hoz hasonlóan karbonátok - kalcit és dolomit - oldódásával kerül elsősorban a felszín alatti vízbe. A vízmozgás irányába a rétegvíz Sr²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺ és Mg²⁺ koncentrációjának a növekedését a pH csökkenés hatására lejátszódó karbonát oldódással értelmeztem.



34/a. ábra: A Ca és Mg ionkoncentráció alakulása a mélység függvényében a pH csökkenés irányába az 5. vízminőségi csoport ($h < 300$ m) kútjainak vizében (Körös medence)

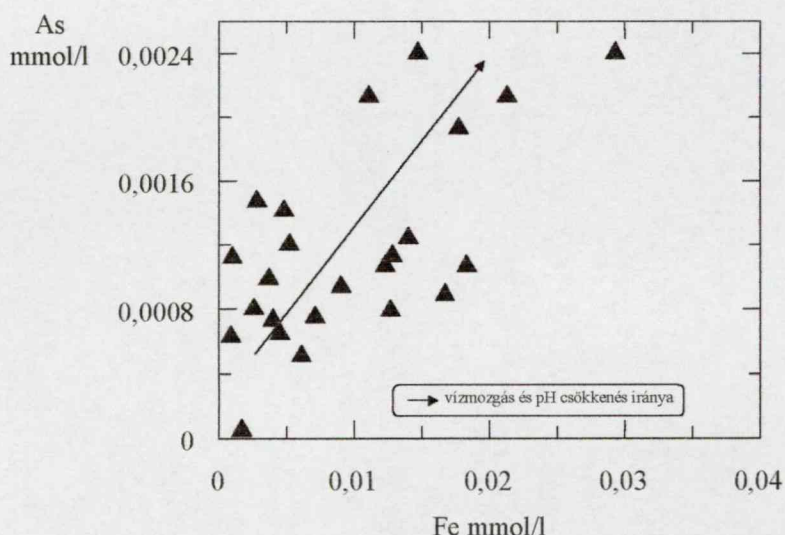


34/b. ábra: A Sr ionkoncentráció a mélység függvényében az 5. vízminőségi csoport ($h < 300$ m) kútjainak vizében (Körös medence)



34/c. ábra: A Mn tartalom a mélység függvényében a pH csökkenés irányába az 5. vízminőségi csoport ($h < 300$ m) kútjainak vizében (Körös medence)

A felszín alatti víz Mn tartalma a vízmozgás és a pH csökkenés irányába szintén nő (34/c. ábra). A korrelációs mátrix alapján (14. táblázat) a Mn a vízminták KOI tartalmával nem korrelál, ezért feltételezhető, hogy ezen a területen a Mn elsősorban az üledék mangánnoxihidrátjainak oldódásával kerül a rétegvízbe. A mangán kioldódása az üledékből a vele érintkező rétegvíz pH csökkenésének a hatására következik be (Grasselly, 1988).



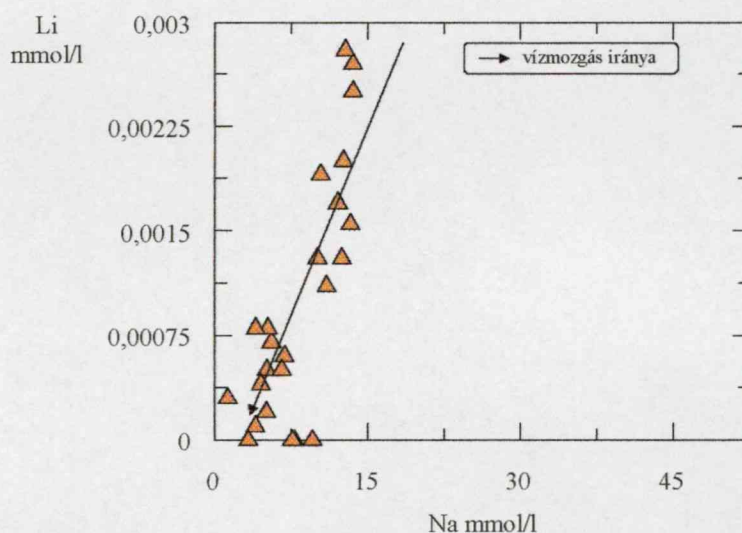
35. ábra: A oldott arzén és vas kapcsolata az 5. vízminőségi csoport ($h < 300$ m) kútjainak vizében (Körös medence)

A vízminták Fe koncentrációja a pH-n kívül a KOI tartalommal is korrelál ($r_{\text{Fe-KOI}} = 0,44$), ez a kapcsolat pozitív. Valószínűleg a felszín alatti víz vastartalmát két folyamat együttes hatása

szabályozza a vizsgált területen ebben a mélység intervallumban. Az egyik folyamat az üledék szerves anyagának az oxidatív átalakulása, amelyben a vas mint oxidálószer vehet részt (Froehlich et al. 1979). A másik folyamat az üledék vasoxihidrát tartalmának az oldódása, amely a mangánnoxihidrátokhoz hasonlóan, a pH csökkenés hatására játszódik le (Grasselly, 1988).

A vízminták As és Fe tartalma közötti összefüggést a 35. ábra mutatja be. Az ábra alapján elmondható, hogy a pH csökkenés irányába a rétegvíz arzén és vas koncentrációja nő. Az As a KOI-vel pozitív kapcsolatot mutat ($r_{\text{As-KOI}} = 0,45$), ugyanakkor az oldat pH-jával negatívan korrelál ($r_{\text{As-pH}} = -0,46$). Ismeretes, hogy a vasoxihidrát felületén az arzén oxianion formájában megkötődhet (Newman et al. 1985), így a pH csökkenés miatt bekövetkező vas oldódás, illetve a szerves anyag oxidációja nem csak a vas, de az arzén rétegvízbe kerülését is elősegíti. A pH és a KOI hatása az arzénra, ezért közvetetten a vas mobilizációján keresztül érvényesül. A kapott eredményeket figyelembe véve elmondható, hogy a Körös medence 300 méternél sekélyebb rétegeinek vízminőségét elsődlegesen a rétegvízzel érintkező üledék kalcit, dolomit, mangán- és vasoxihidrát tartalmának az oldódása határozza meg.

A második háttérváltozóban a legnagyobb súllyal és azonos előjellel szerepel a Si és a pH. A vizsgált területen a pH csökkenésével a rétegvíz Si koncentrációja csökken. A H^+ koncentráció növekedés hatására a Si az oldatból kovasavszolt képezve, vagy újonnan képződött agyagásvány rácsába beépülve válhat ki (Grasselly 1988). A Li és Na iontartalom a víz mozgásának az irányába szintén csökken (36. ábra).



36. ábra: A Li és Na iontartalom közötti kapcsolat az 5. vízminőségi csoport ($h < 300\text{m}$) kútjainak vizében (Körös medence)

A korrelációs koefficienseket véve alapul (14. táblázat) a Na^+ és Ca^{2+} , illetve a Na^+ és Mg^{2+} közötti negatív korreláció nem jelentős. Hasonló megállapítások tehetők a Li^+ és Ca^{2+} , illetve a Li^+ és Mg^{2+} közötti kapcsolatára is. A fentiek alapján feltételezhető, hogy a Na^+ és a Li^+ koncentrációjának csökkenése a víz áramlásának az irányába nem tulajdonítható ioncserének. Az oldataikban stabilis alkálifémek ionjai a vizes közeget elhagyhatják újonnan keletkezett agyagásványok kristályrácsába beépülve (Nemecz 1973, Grasselly 1988), ezért a vízmozgás irányába a Si, Na^+ és Li^+ tartalom valószínűleg másodlagos ásványok képződése miatt csökken a vizsgált mélység intervallumban.

A harmadik főkomponensben a Zn^{2+} nagy együttthatóval, a kémiai oxigénigény (KOI) ennél kisebb súllyal szerepel. A két paraméter pozitív korrelációjára adhat magyarázatot az a tény, hogy az üledék szerves anyag tartalmán nemcsak az arzén, de a cinkionok is adszorbeálódhatnak (Young, Harvey 1991). Ezen a területen valószínűleg a szerves anyag bomlásával mobilizálódik a Zn^{2+} , illetve kerül a felszín alatti vízbe.

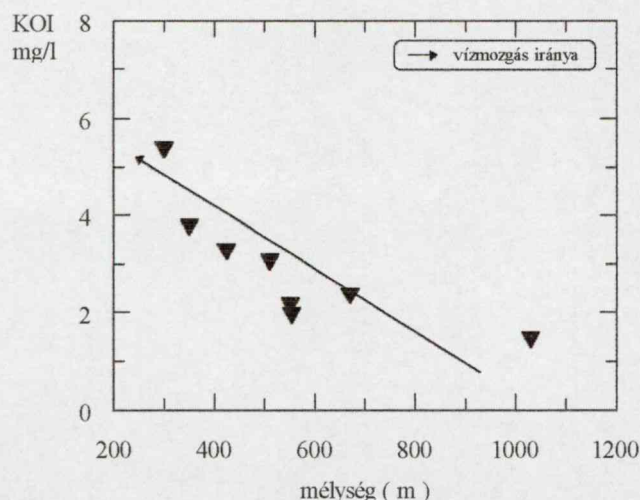
A 6. csoportot alkotó nyolc vízminta a Körös medence mélyebb rétegéből, a 300-1030 m mélységintervallumból származik. Mivel ebbe a csoportba tartozó vízminták száma nem haladja meg a vizsgált paraméterek számát, ezért a főkomponensanalízis helyett korrelációanalízist alkalmaztam a geokémiai folyamatok felderítésére. A kutak mélységét, a vízmintákat jellemző alkalinitást, KOI-t, pH-t, a Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Si, As, Fe, Mn és Zn^{2+} koncentrációt használtam fel a korrelációanalízishez, amelynek az eredményét a 15. táblázat tartalmazza.

	alk.	mélység	pH	KOI	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	As	Fe	Zn^{2+}	Mn	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Li^+	Si
alk.	1,00														
mélység	0,42	1,00													
pH	-0,31	0,04	1,00												
KOI	-0,76	-0,81	0,27	1,00											
Na^+	0,95	0,62	-0,17	-0,89	1,00										
Ca^{2+}	-0,32	-0,62	-0,36	0,60	-0,55	1,00									
Mg^{2+}	-0,27	-0,66	-0,32	0,62	-0,52	-0,99	1,00								
As	-0,34	0,35	0,66	-0,06	-0,06	-0,66	-0,67	1,00							
Fe	0,26	-0,10	-0,74	-0,11	0,12	0,58	0,57	-0,63	1,00						
Zn^{2+}	0,17	-0,10	-0,82	-0,23	0,05	0,25	0,19	-0,61	0,33	1,00					
Mn	-0,34	-0,45	-0,40	0,55	-0,55	0,96	0,93	-0,65	0,60	0,26	1,00				
Ba^{2+}	-0,60	-0,73	-0,04	0,64	-0,71	0,57	0,55	-0,20	-0,14	0,35	0,43	1,00			
Sr^{2+}	0,18	-0,46	-0,53	0,26	-0,09	0,87	0,89	-0,84	0,70	0,32	0,81	0,31	1,00		
Li^+	0,74	0,91	-0,18	-0,96	0,87	-0,63	-0,65	0,14	0,04	0,10	-0,53	-0,76	-0,31	1,00	
Si	-0,22	0,76	0,42	-0,24	0,01	-0,38	-0,44	0,58	-0,31	-0,36	-0,21	-0,36	-0,54	0,42	1,00

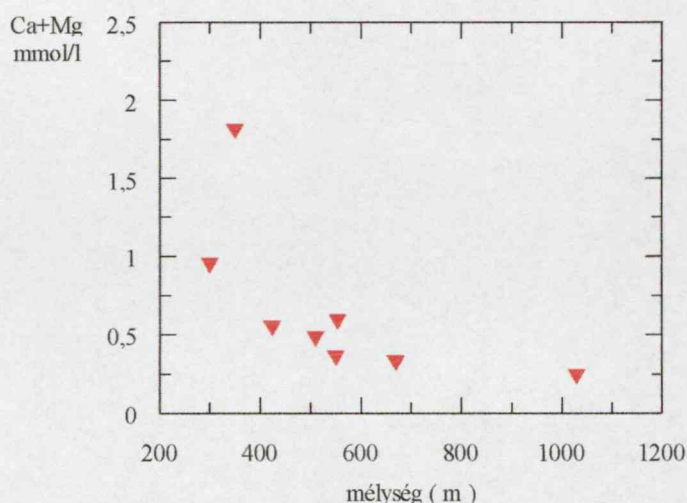
15. táblázat: A 6. vízminőségi csoportot jellemző paraméterek korrelációs mátrixa

A korrelációs mátrix alapján a rétegvíz KOI, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ és Si tartalma mélység függést mutat. A KOI, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} koncentráció a vízmozgás irányába nő (37/a,b,c. ábra), a Na^+ , Li^+ és Si koncentráció csökken (38/a,b. ábra).

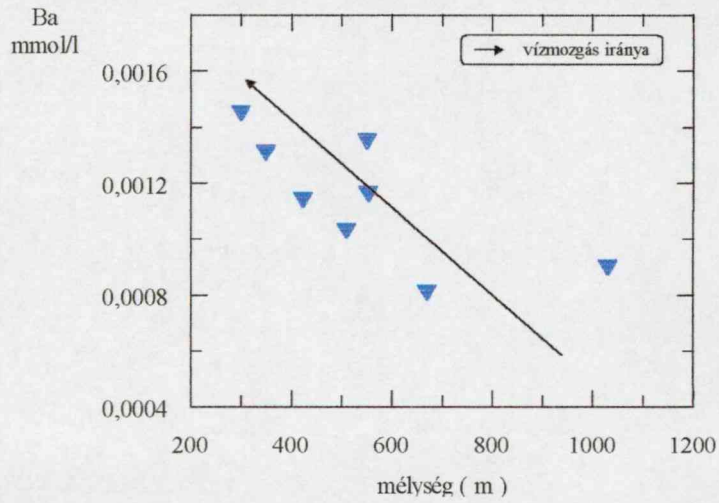
Az üledékkel érintkező víz pH változása hatással van az As, Fe, Zn^{2+} , Sr^{2+} , kisebb mértékben a Si rétegvízben való dúsulására (15. táblázat) is.



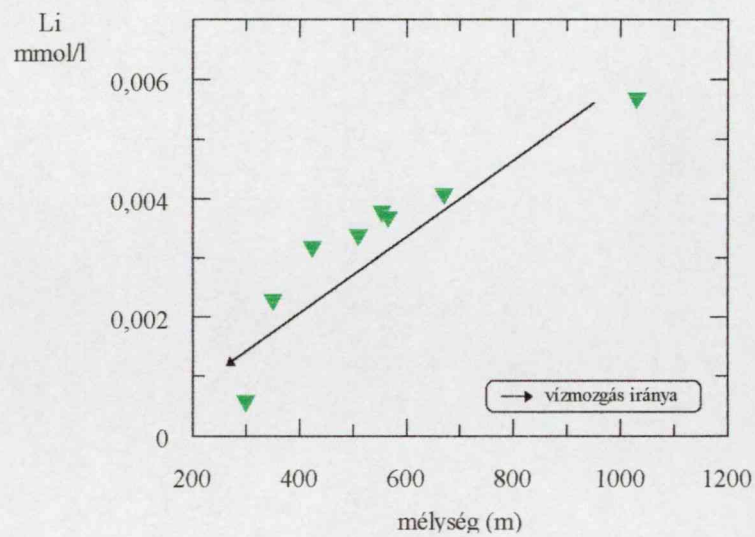
37/a. ábra: A vízminták KOI tartalma a kutak mélységének a függvényében (6. csoport)



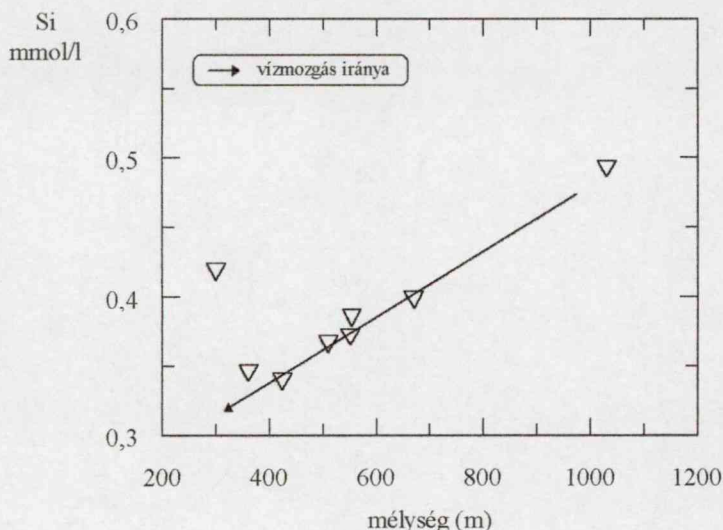
37/b. ábra: A Ca és Mg ionkoncentráció változása a mélységgel (6. Csoport)



37/c. ábra: A Ba ionkoncentráció változása a vízmozgás irányába (6. Csoport)

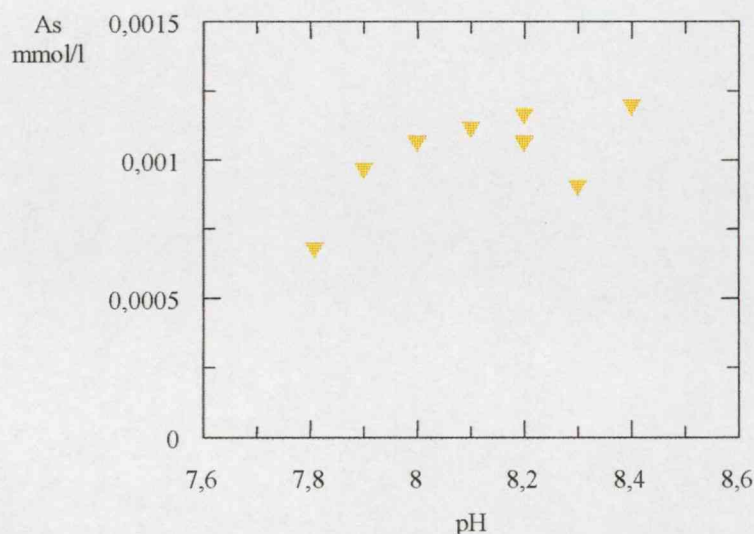


38/a. ábra: A Li^+ tartalom változása a vízmozgás irányába (6. csoport)

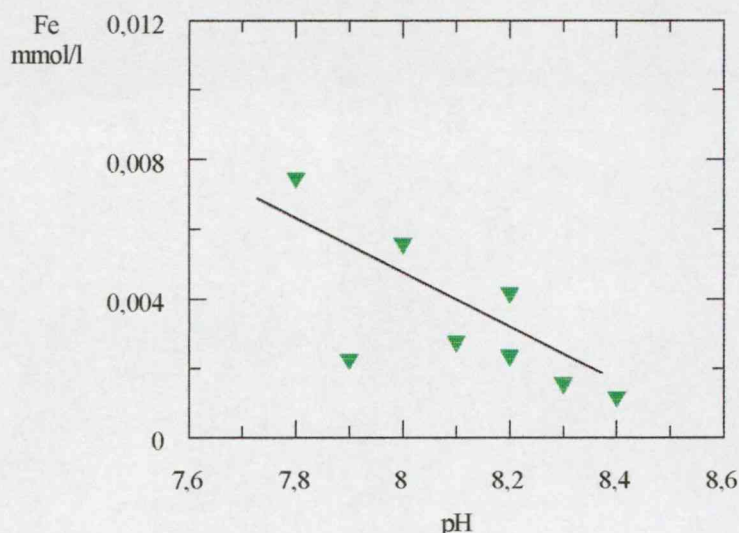


38/b. ábra: A Si tartalom változása a vízmozgás irányába (6. csoport)

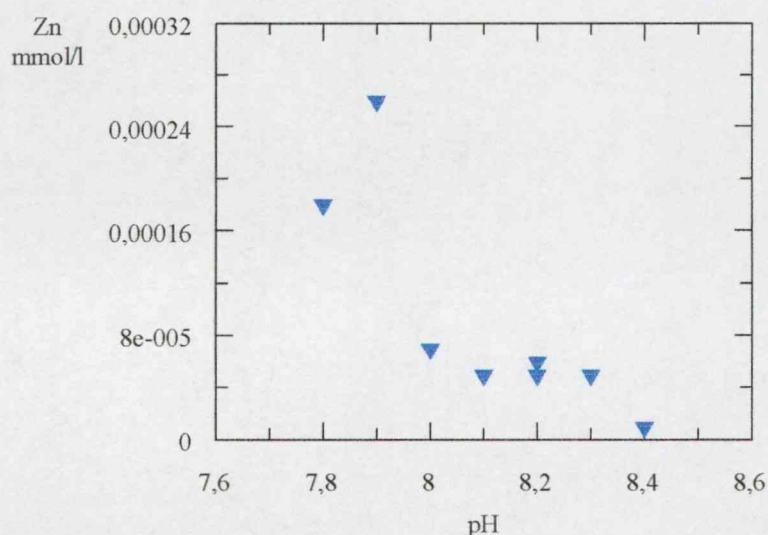
A pH csökkenés hatására a felszín alatti víz As tartalma csökken (39/a. ábra), a Fe és Zn^{2+} koncentrációja nő (39/b,c. ábra). A vas tartalom pH változás hatására történő ilyen jellegű változása az üledék vasoxihidrát tartalmának az oldódásával értelmezhető (Grasselly, 1988). Mivel a vasoxihidrát a felületén a Zn^{2+} -t adszorbeálhatja (Tessier et al., 1995) ezért a vasoxid oldódásával nemcsak a vas, de a Zn^{2+} koncentrációja is nő a rétegvíznek. Az arzén és a pH között lévő pozitív korreláció ($r_{\text{As-pH}} = 0,66$) a felszín alatti vízben oxianionként jelenlevő As üledéken történő adszorpciójával magyarázható. Az anion adszorpció mértéke az oldat pH-jának a csökkenésével növekszik (James, Healy 1972, Ballistrieri, Murray 1982).



39/a. ábra: A pH változás hatása az As koncentrációra (6. csoport)



39/b. ábra: A pH változás hatása a vas tartalomra (6. csoport)



39/c. ábra: A vízminták Zn^{2+} koncentrációja a pH függvényében (6.csoport)

A Si pH-val mutatott pozitív összefüggése ($r_{Si-pH} = 0,42$), illetve a Na^+ , Li^+ és Si koncentráció vízmozgás irányába történő csökkenése (38/a,b. ábra) másodlagos ásványképző folyamatokkal (Nemecz 1973, Grasselly 1988) hozható kapcsolatba.

A vízminták kémiai oxigénigénye (KOI) pozitívan korrelál a Ca^{2+} -, Mg^{2+} -, Ba^{2+} -, Mn-al, fordított kapcsolatot mutat a Na^+ és Li^+ tartalommal. Mivel a KOI koncentráció növekedésével a Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} tartalom, a pH csökkenésével a Sr^{2+} koncentráció nő, feltételezhető, hogy az üledék szerves anyagának oxidatív átalakulása hatással van ezeknek az ionoknak a vízben való

dúsulására. Az átalakulás során képződött és a felszín alatti vízben oldott széndioxid a rétegvíz pH-ját csökkenti, amely hatására az üledék kalcit és dolomit tartalma oldódik. Mivel a Ba^{2+} és a Sr^{2+} pozitívan korrelál a Ca^{2+} és Mg^{2+} -al, valószínűleg a vizsgált mélységintervallumban a karbonátos kőzetek oldódásával kerülnek ezek az ionok az oldatba. A Mn és a KOI pozitív kapcsolatából valószínűsíthető, hogy a Mn az üledék szerves anyagának a degradációjában részt vesz, mint oxidálószer, amely során redukálódik és oldható formába kerül.

A 7. vízminőségi csoportot hét kút alkotja, amelyek vizében az alumínium koncentráció nem nulla. A kutak területileg – egy vízminta kivételével, amely Kevermesről, 102 m mélységből származik – a Körös medence északi részén helyezkednek el (7. ábra). A kutak az édesvíz tartó rétegek 75 és 1150 m mélység közötti rétegeit csapolják meg. A korrelációanalízishez a kutak mélységén kívül a vízminták pH-ját, alkalinitását, KOI, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , As, Fe, Zn^{2+} , Mn, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Si és Al^{3+} tartalmát használtam fel. A paraméterek közötti korrelációs koefficienseket a 16. táblázat tartalmazza.

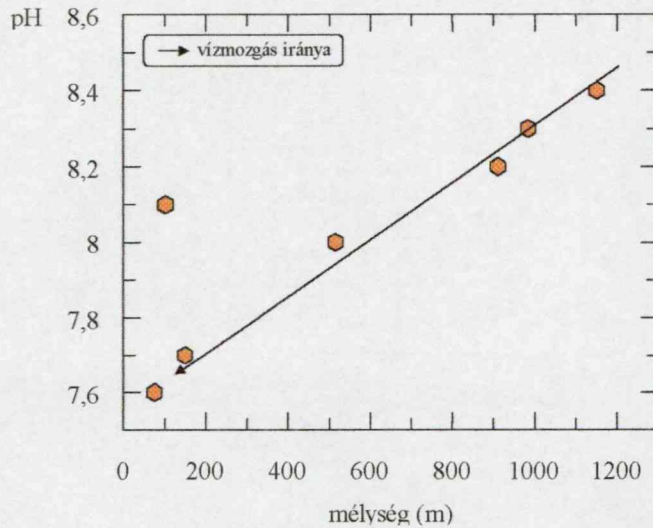
	alk.	mélység	pH	KOI	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	As	Fe	Zn^{2+}	Mn	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Li^+	Si	Al^{3+}
alk.	1,00															
mélység	0,36	1,00														
pH	-0,07	0,86	1,00													
KOI	0,42	-0,50	-0,70	1,00												
Na^+	0,85	0,55	0,08	0,03	1,00											
Ca^{2+}	-0,32	-0,63	-0,35	0,59	-0,75	1,00										
Mg^{2+}	-0,17	-0,72	-0,56	0,77	-0,61	0,96	1,00									
As	0,33	-0,63	-0,71	0,79	-0,04	0,56	0,70	1,00								
Fe	0,31	-0,48	-0,61	0,91	-0,09	0,63	0,76	0,58	1,00							
Zn^{2+}	0,46	-0,49	-0,78	0,77	0,30	0,18	0,38	0,61	0,75	1,00						
Mn	-0,39	-0,52	-0,18	0,45	-0,80	0,97	0,88	0,39	0,56	0,04	1,00					
Ba^{2+}	0,31	-0,32	-0,45	0,49	0,05	0,24	0,38	0,64	0,22	0,09	0,12	1,00				
Sr^{2+}	-0,40	-0,68	-0,38	0,54	-0,80	0,99	0,95	0,54	0,57	0,15	0,96	0,25	1,00			
Li^+	0,69	0,72	0,41	-0,31	0,89	-0,80	-0,76	-0,18	-0,43	-0,03	-0,79	-0,09	-0,84	1,00		
Si	0,11	0,57	0,52	-0,20	0,23	-0,20	-0,26	-0,08	-0,47	-0,38	-0,23	0,01	-0,21	0,45	1,00	
Al^{3+}	0,39	0,27	0,09	0,17	0,77	-0,79	-0,67	-0,17	-0,27	0,38	-0,86	-0,31	-0,78	0,69	0,15	1,00

16. táblázat: A 7. vízminőségi csoportot jellemző paraméterek korrelációs mátrixa

A korrelációs mátrix alapján elmondható, hogy a vízminták fő- és nyomelem tartalma a mélységgel változik. Az oldatok pH-ja, Na^+ , Li^+ , Si és Al^{3+} koncentrációja a mélység növekedésével nő, a Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , As, Fe, Zn^{2+} és Mn tartalma csökken.

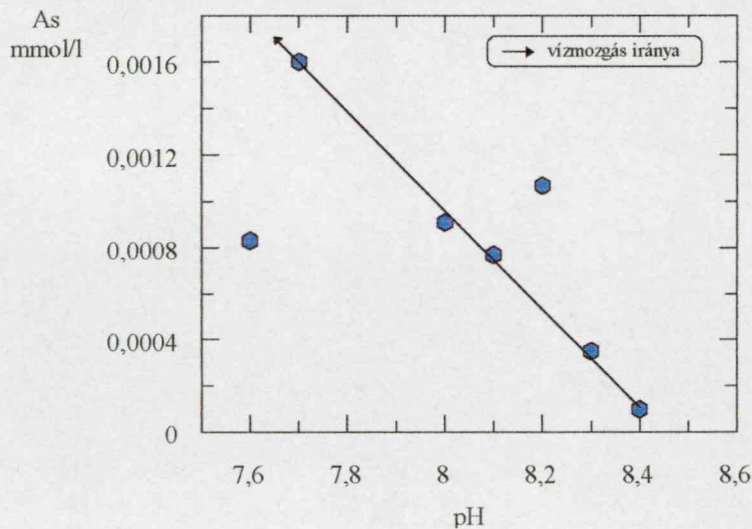
A pH a KOI-vel szoros negatív kapcsolatából ($r_{\text{KOI-pH}} = -0,70$) feltételeztem, hogy ezen a területen a víz pH-jának az alakulásában a rétegvízzel érintkező üledék szerves anyagának oxidatív

átalakulása szerepet játszik. A felfelé áramló víz mozgásának irányába, a mélység csökkenésével a rétegvíz pH-ja csökken (40. ábra), KOI tartalma nő ($r_{\text{KOI-mélység}} = -0,50$)

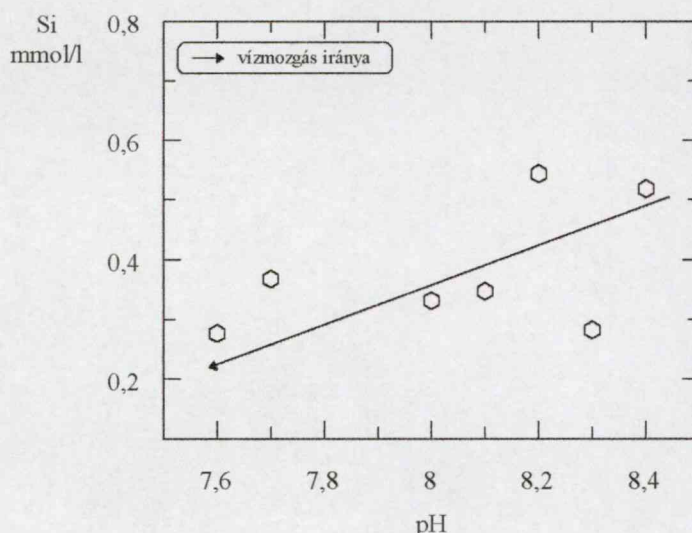


40. ábra: A pH változása a vízmozgás irányába

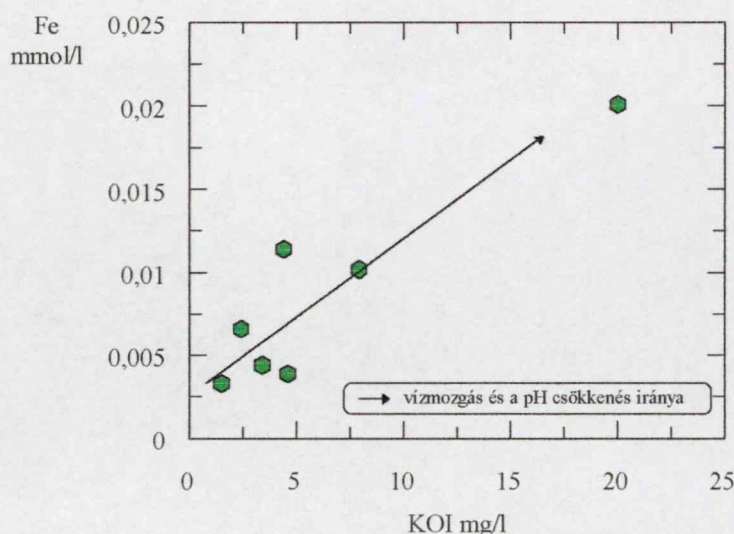
A 16. táblázat alapján a felfelé áramló víz pH változása hatással van a rétegvíz Fe, Zn^{2+} As (41/a. ábra) és Si tartalmára (41/b. ábra). A pH csökkenés a vizek As, Fe, Zn^{2+} koncentrációját növeli, a Si tartalmát csökkenti.



41/a. ábra: A 7. csoportot alkotó vízminták As koncentrációja a pH függvényében



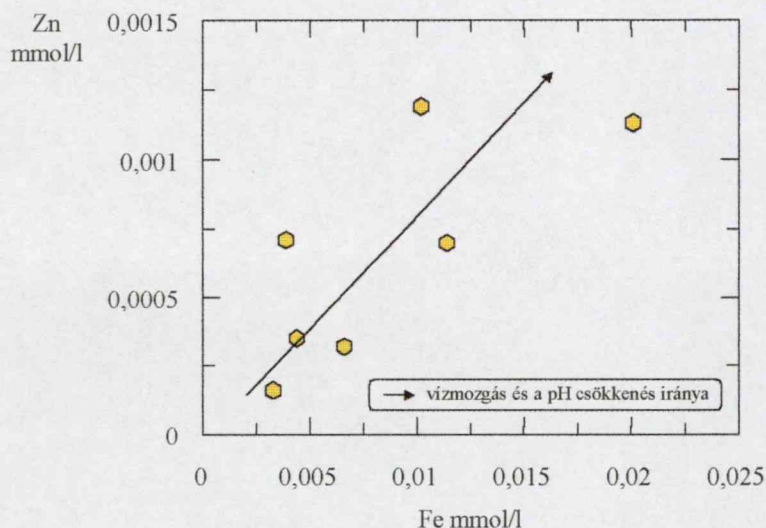
41/b. ábra: A 7. csoportot alkotó vízminták Si koncentrációja a pH függvényében



42. ábra: A 7. csoportot alkotó vízminták Fe koncentrációja a KOI tartalom függvényében

A Fe, As és Zn^{2+} pozitív kapcsolatot mutat a vízminták KOI tartalmával. A 42. ábrán a vas és az oldatok KOI tartalma a vízmozgás irányába nő. Az arzén és vas ($r_{\text{As-Fe}} = 0,57$), illetve a cink és vas közötti pozitív összefüggésből ($r_{\text{Zn}^{2+}\text{-Fe}} = 0,75$) feltételezhető, hogy a vizsgált területen az As és a Zn^{2+} az üledék vasoxihidráttartalmához köthető. A korrelációs mátrix (16. táblázat) alapján két folyamatra lehet következtetni, ami szerepet játszhat az üledék vasoxid tartalmának az oldódásában, illetve közvetetten az As és a Zn^{2+} felszín alatti vizekben történő dúsulásában. Az egyik folyamat a szerves anyag diagenetikus átalakulása, amelyben a vas mint oxidálószer vehet részt (Froehlich et al. 1979). A folyamat során a vas redukálódik, vízben való oldhatósága

megnő. A másik folyamat a pH változás. A pH csökkenés miatt az üledékből kioldódó vasoxid az As és a Zn^{2+} oldatba jutását is elősegíti (43. ábra). A korrelációs együtthatókat összehasonlítva ($r_{\text{Fe-pH}} = -0,60$; $r_{\text{Fe-KOI}} = 0,91$) elmondható, hogy a vas mobilizációjában a szerves anyag degradációja elsődleges szerepet játszik.

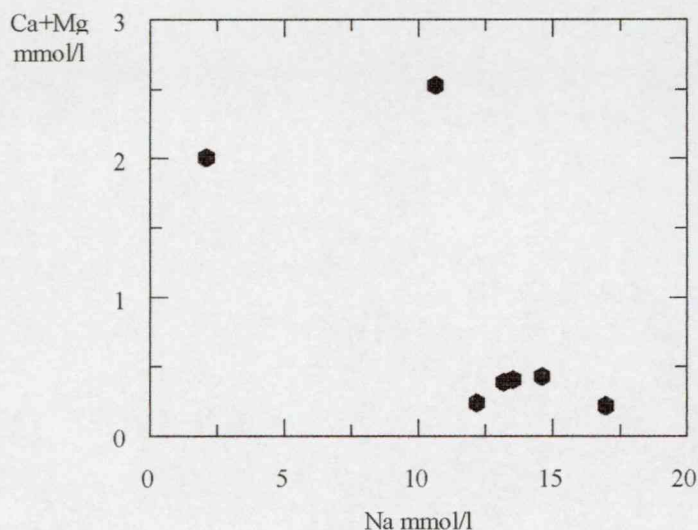


43. ábra: A Zn^{2+} és Fe koncentráció változás a vízmozgás és a pH csökkenés irányába (7. csoport)

A Si koncentráció csökkenése a pH csökkenés hatására (4. ábra) SiO_2 hidroszol képződésével, illetve a Si^{4+} újonnan képződött agyagásvány rácsába történő beépülésével magyarázható (Grasselly, 1988).

A vízminták Mn koncentrációja az oldatok pH-jával nem mutat szoros kapcsolatot (16. táblázat), a KOI-vel való korrelációja viszont pozitív ($r_{\text{Mn-KOI}} = 0,45$). A Na^+ -nal való szoros negatív összefüggése, illetve a Ca^{2+} - és Mg^{2+} -al mutatott szoros pozitív kapcsolata nem kémiai összefüggést, hanem a változók mélység függését tükrözi. A víz mozgásának irányába a rétegvíz Mn tartalma – a Ca^{2+} - és Mg^{2+} koncentrációhoz hasonlóan – nő. A koncentráció növekedés az üledék szerves anyagának oxidatív átalakulásával magyarázható. Az üledék mangánnoxihidrát tartalma, mint oxidálószer vehet részt az átalakulásban (Balistrieri, Murray 1986), amely során a mangán redukálódik és oldatba kerül.

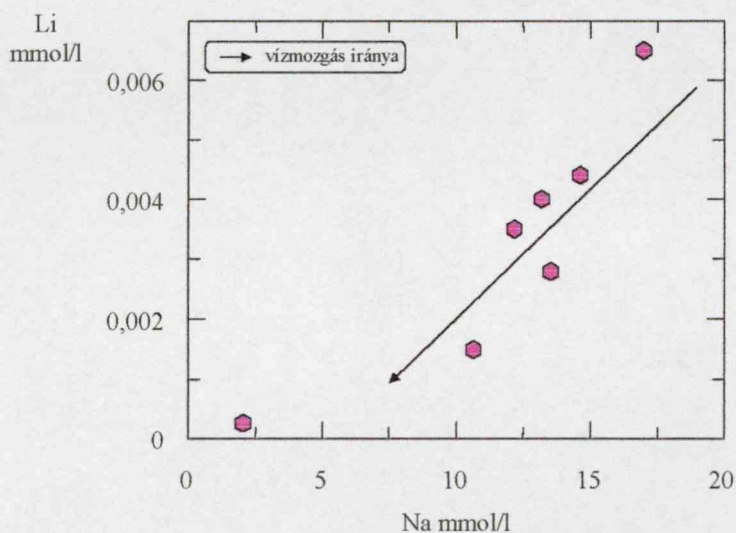
A vízminták Ca^{2+} , Mg^{2+} és Sr^{2+} koncentrációja és Na^+ tartalma között szoros negatív korreláció van. Ábrázolva a vízminták Ca^{2+} és Mg^{2+} koncentrációjának az összegét a Na^+ koncentráció függvényébe (44. ábra), a kapott függvénynek a képe ioncserére nem jellemző, ezért a Ca^{2+} , Mg^{2+} és Sr^{2+} Na^+ -nal való szoros negatív kapcsolatában feltételezhetően ezeknek a paramétereknek a mélység függése nyilvánul meg.



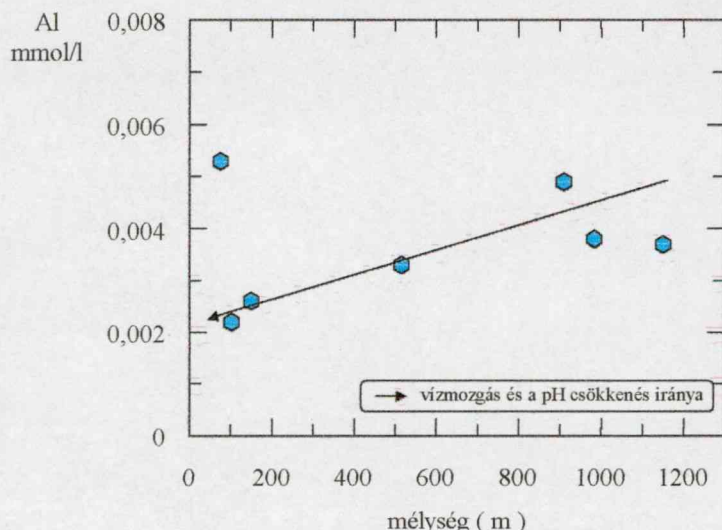
44. ábra: A 7. csoportot alkotó vízminták Ca és Mg ionkoncentráció összegének az alakulása a Na^+ tartalom függvényében

Mivel a Ca^{2+} , Mg^{2+} és Sr^{2+} koncentráció a víz KOI tartalmával számottevő pozitív kapcsolatot mutat (16. táblázat), a vízmozgás irányába történő Ca, Mg, Sr iontartalom növekedést az üledék karbonát (kalcit és dolomit) tartalmának a pH csökkenés hatására történő oldódásával hoztam kapcsolatba.

A Na^+ koncentráció pozitívan korrelál a Li^+ és Al^{3+} koncentrációval. A 45/a,b. ábra alapján ezeknek az ionoknak a koncentrációja a vízmozgás irányába csökken.



45/a. ábra: A Li és Na ionkoncentráció változása a vízmozgás irányába (7. csoport)



45/b. ábra: Az Al^{3+} koncentráció változása a pH csökkenés hatására a víz mozgásának az irányába (7. csoport)

Az Al^{3+} ionok a Si^{4+} ionokhoz hasonlóan nem stabilisak oldataikban. Az Al^{3+} rétegvizekben való felhalmozódását a közeg pH-ja és az oldatban jelenlévő sók koncentrációja határozza meg (Grasselly, 1988). Az alumíniumionok csekély elektrolitkoncentráció jelenlétében is koagulálhatnak. A 45/b. ábra alapján a vizsgált területen a vízmozgás és a pH csökkenés irányába a rétegvíz Al^{3+} tartalma csökken. Az oldatot az Al^{3+} agyagásvány rácsába beépülve, vagy Al_2O_3 hidroszol formájába hagyhatja el (Grasselly, 1988). Az Al_2O_3 hidroszol oldhatósága a vizes közeg pH-jától függ (4. ábra), a pH 6 és 8 között oldhatósága nagyon kicsi, pH = 4 és pH = 10 körül jelentős. A stabilis alkálifémek ionjai oldataikból újonnan keletkezett agyagásványok kristályrácsába beépülve válhatnak ki (Nemecz 1973, Grasselly 1988). Valószínűsíthető, hogy a vizsgált területen a Si és az Al^{3+} rétegvízben való felhalmozódása a vizes közeg pH-jától függ. A pH csökkenés hatására az oldatból kiváló Si^{4+} és Al^{3+} hidroszolatokat, vagy a Na^+ - és Li^+ -nal aluminohidroszilikátot (agyagásványokat) hoznak létre.

A korrelációanalízis eredménye alapján a Körös medence rétegvizeiben a nyomelem koncentráció mélységgel változik. Általában elmondható, hogy a Ba^{2+} , Sr^{2+} , As, Fe, Mn, Zn^{2+} koncentráció a mélység növekedésével csökken, a Li^+ , Si, Al^{3+} tartalom nő. A felszín alatti víz H^+ , közvetve a nyomelemekkoncentrációjának a kialakításában az üledék szerves anyagának oxidatív degradációja fontos szerepet játszik. A vas és mangán részben az üledék vas- és mangán-oxidhidrátjainak a pH csökkenés hatására történő oldódásával, részben a szerves anyag oxidációjával kerülhet a rétegvízbe. A Zn^{2+} az üledék szerves anyagának bomlásával és a vas-oxidhidrát tartalmának az oldódásával jut oldatba. A rétegvíz Ba^{2+} és Sr^{2+} tartalmának növekedése a vízmozgás irányába a

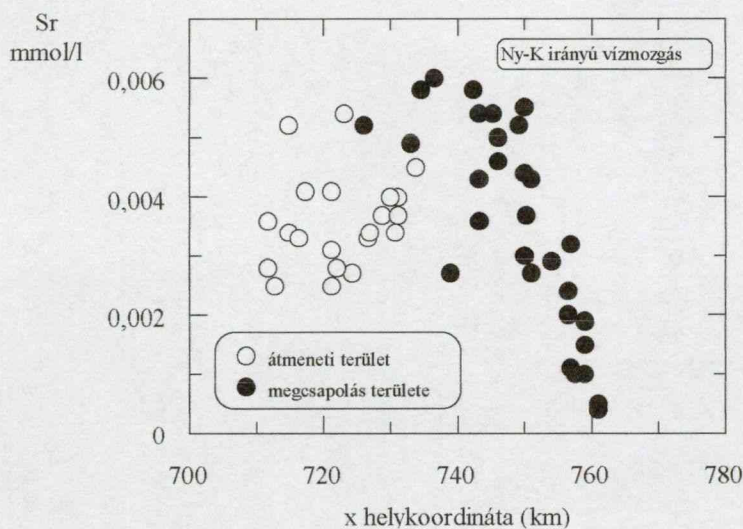
H^+ koncentráció növekedés hatására történő karbonát ásványok – kalcit és dolomit - oldódásával magyarázható. Az As dúsulását a Körös medence rétegvizeiben a sekélyebb (<300 m) és a mélyebb rétegekben (>300 m) eltérő folyamatok határozzák meg. A sekélyebb rétegekben az arzén a vasoxihidrát oldódásával mobilizálódik, a mélyebb rétegek vizében az arzén tartalmát a víz pH-ja szabja meg. A pH csökkenésével az arzén adszorpció mértéke az üledék felületén nő. A vizes közeg pH-ja hatással van a Si és Al^{3+} koncentrációra is. A H^+ koncentráció növekedésével a rétegvizek Si és Al^{3+} tartalma csökken. A kapott eredmények alapján feltételezhető, hogy a másodlagos aluminoszilikátok képződésében nemcsak a Si és Al^{3+} , hanem a Li^+ is részt vesz.

7.4. Geokémiai folyamatok modellezése a dunai eredetű üledékek vizében

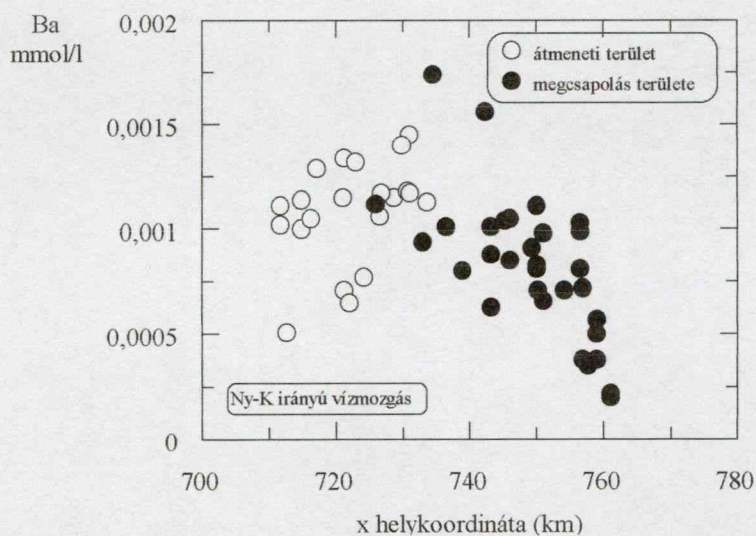
A főkomponens analízis eredménye alapján, a Duna üledékeiben a rétegvíz nyomelem tartalmát az átmeneti és a megcsapolási területen eltérő geokémiai folyamatok alakítják ki. Az átmeneti területen az üledékek oldódási folyamata határozhatja meg elsődlegesen a rétegvíz minőséget. Az oldódás mértékét az üledék szerves anyagának oxidatív átalakulása során képződött és vízben oldott széndioxid mennyisége szabályozza. A megcsapolás területén a vízminőséget elsődlegesen meghatározó folyamat az ioncsere, amely a vizsgált nyomelemek közül a Sr^{2+} és Ba^{2+} összetételét hasonlóan módosíthatja a vizek Ca^{2+} és Mg^{2+} tartalmához a felszín alatti víz Ny - K irányú mozgása mentén. A 46/a,b,c,d. ábra alapján, az átmeneti területen - amely a 710 km koordinátától a 740 km koordinátáig terjed-, a vízmozgás irányában a Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} és Na^+ koncentrációjában tendencia jellegű változás nem kimutatható. A 740 és 765 km koordináta között, a megcsapolás területén a Ny - K irányban a Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} koncentráció csökken, a Na^+ -é nő.

Annak az igazolására, hogy az általam feltételezett geokémiai folyamatok valóban szerepet játszanak a Duna üledékeiben a pleisztocén rétegvizek nyomelem tartalmának kialakulásában a *Forward* típusú geokémiai modellezés módszerét alkalmaztam. A modellezés során a közet-víz rendszerben hipotetikus geokémiai folyamatok lejátszódását feltételezve, a kialakult vízösszetételt számoltam, majd ezt követően a számított és mért paramétereket összehasonlítottam. Feltételezésem szerint a Duna üledékeinek átmeneti és megcsapolási területén nyomelemek szempontjából a vízminőség kialakításában eltérő geokémiai folyamatok játszanak szerepet, ezért a modellezést egy két lépcsős modell alapján végeztem el. Az első lépcsőben az átmeneti területre eső kutak átlagos kémiai összetételét modelleztem. A kiindulási víz összetételét az oldott anyag mentes tiszta víz összetételével vettem azonosnak, majd a tiszta vizet kalcittal hoztam egyensúlyba állandó CO_2 nyomáson. A széndioxid nyomását $10^{-1,95}$ atm-nak választottam, amely a gyökérzóna parciális széndioxid nyomásának felel meg. Ezt követően a vizek Na^+ forrásául szolgáló albit irreverzibilis oldódását tételeztem fel ugyanezen a széndioxid nyomáson. Mivel az albit oldódás nem egyensúlyra vezető folyamat, ezért ennek a modellezése termodinamikai alapon nem lehetséges. Az albit oldódását az albit mállásából beoldódó 1,0 mmol/l Na^+ hozzáadásával modelleztem. Feltételeztem, hogy az általam vizsgált nyolc nyomelem és a Mg^{2+} irreverzibilis oldódás által kerül az oldatba. A nyolc nyomelem irreverzibilis oldódását a Sr^{2+} (0,004 mmol/l), Ba^{2+} (0,001 mmol/l), Li^+ (0,0005 mmol/l), Si (0,45 mmol/l), As (0,0001 mmol/l),

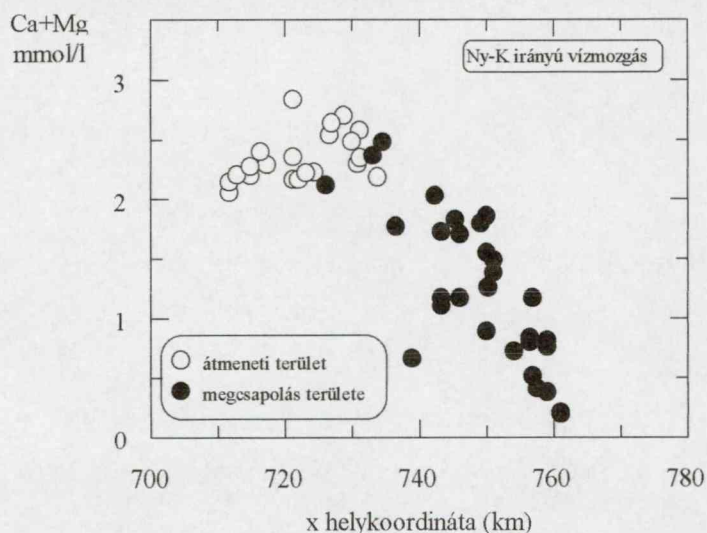
Fe (0,005 mmol/l), Mn (0,0008 mmol/l), Zn^{2+} (0,0015 mmol/l), illetve a Mg^{2+} (1,00 mmol/l) koncentrációval vettem figyelembe ugyanezen a széndioxid nyomáson. A modell alapján a PHREEQE-vel számolt átlagos vízminőséget tüntettem fel a 17. táblázatban, amely jó egyezést mutat a mért értékekkel.



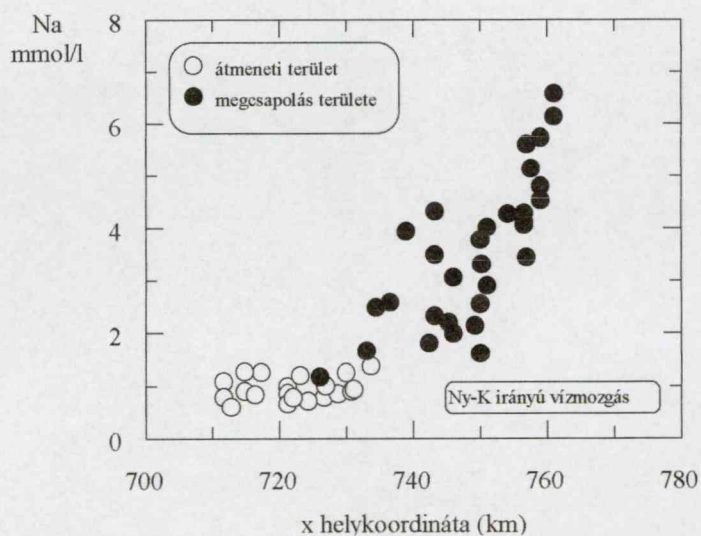
46/a. ábra: A Sr ionkoncentráció változása a felszín alatti víz mozgásának irányába a Duna üledékein



46/b. ábra: A Ba ionkoncentráció változása a felszín alatti víz mozgásának irányába a Duna üledékein



46/c. ábra: A Ca és Mg ionkoncentráció változása a felszín alatti víz mozgásának irányába a Duna üledékein



46/d. ábra: A Na ionkoncentráció változása a vízmozgás irányába a Duna üledékein

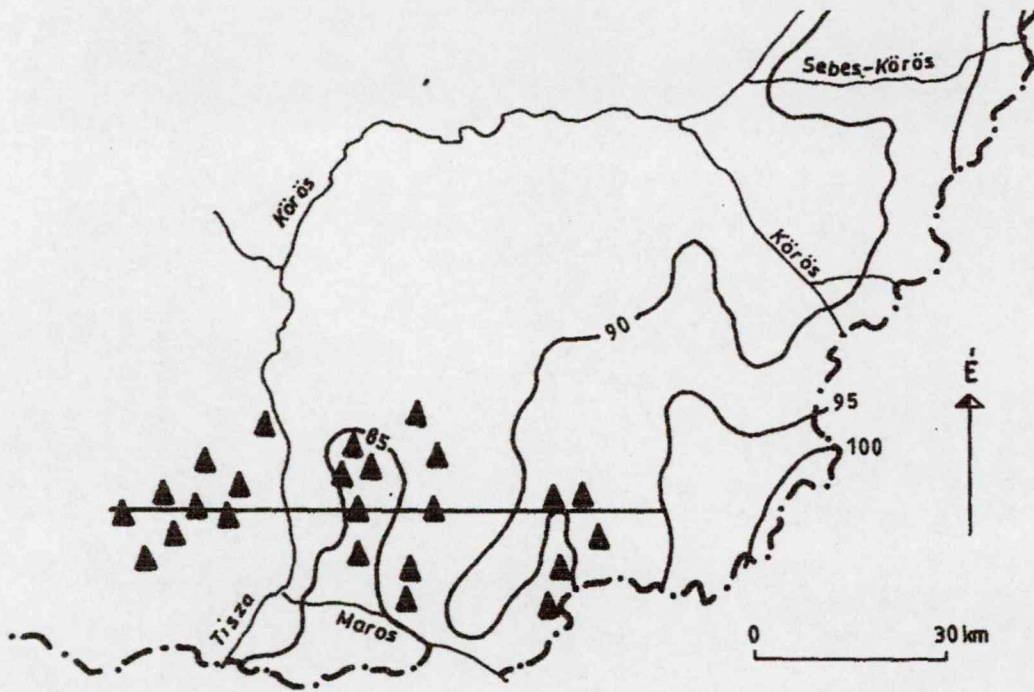
		mért átlag érték	számított érték
Alkalinitás	mequiv./l	5,31	5,70
pH		7,59	7,50
Na ⁺	mmol/l	1,09	1,00
Ca ²⁺	mmol/l	1,39	1,30
Mg ²⁺	mmol/l	0,94	1,00
Ba ²⁺	mmol/l	0,0011	0,0010
Sr ²⁺	mmol/l	0,0038	0,0040
As	mmol/l	0,0001	0,0001
Fe	mmol/l	0,0047	0,0050
Zn ²⁺	mmol/l	0,0020	0,0015
Mn	mmol/l	0,0008	0,0008
Li ⁺	mmol/l	0,0005	0,0005
Si	mmol/l	0,4467	0,4500
logP _{co2}		-1,75	-1,95

17. táblázat: Az 1. vízminőségi csoportot jellemző mért és számított kémiai paraméterek

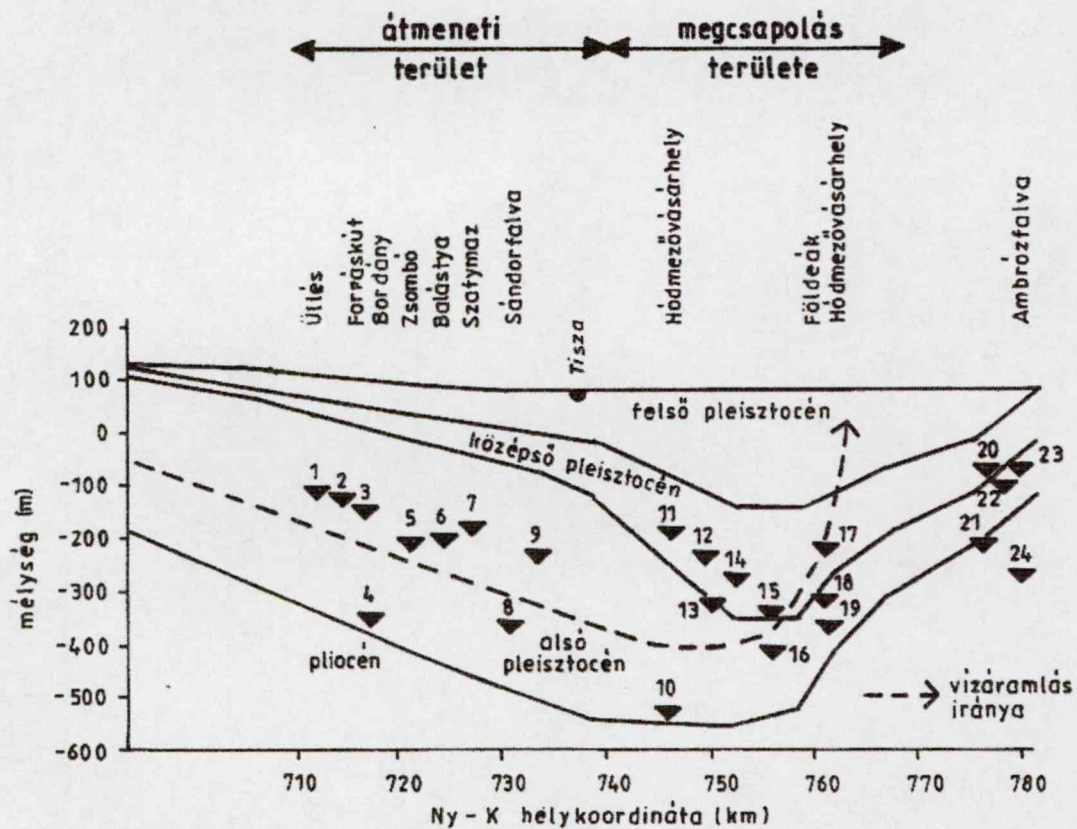
A megcsapolás területén a felszín alatti vizekben feltételezésem szerint a Ba²⁺ és Sr²⁺ összetételét ioncserefolyamat módosítja, így a második lépcsőben a Ba²⁺, Sr²⁺, Na⁺-al való ioncsere folyamatát modelleztem. A modellezéshez 24 kutat választottam ki, amelyek területi elhelyezkedése a 47/a. ábrán, mélységi elhelyezkedése Ny-K irányú szelvényen a 47/b. ábrán látható. A vízminták kémiai összetételét a 18/a,b. táblázat tartalmazza. A szakaszt, ahol a feltételezett ioncserefolyamat lejátszódik 20 km hosszúságúnak választottam, amely a 745 és 765 km helykoordináták között helyezkedik el. A modellezéshez ezt a szakaszt egy 20 km hosszúságú kromatográfiás oszlopnak tekintettem, amely az 47/b. ábra alapján két rétegből áll. Ezen rétegek szemcsenagysága eltérő, ebből adódóan a két réteg ioncsere kapacitása is különböző. A durvább szemcseösszetételű rétegben CEC = 1,2 meqv./100g (Bácsalmás), a finomabb szemcseösszetételű rétegben (Mindszent) CEC = 1,7 meqv./100g (Varsányi, Ó. Kovács 1996). Az üledékes közet sűrűségét 2,6-nek, a porozitását 0,3-nek véve alapul a két réteg ioncsere kapacitásának meqv./l értékét az alábbi egyenlet alapján számoltam ki:

$$CEC(\text{meqv./l}) = CEC(\text{meqv./100g}) \cdot \frac{1000}{100 \cdot \frac{P}{D}}$$

P: porozitás; D: üledék sűrűsége (g/cm³)



47/a. ábra: A modellezéshez kiválasztott kutak területi elhelyezkedése



47/b. ábra: A modellezéshez kiválasztott kutak mélységi elhelyezkedése

hely	terület	Ny-K helykoordináta	térszín	mélység	alkalinitás	KOI	pH	T	Cl	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		km	m	m	meqv./l	mg/l		°C	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1. Üllés	átmeneti	711,70	101	200,0	4,9	1,0	7,3	17	0,06	1,09	1,19	0,87
2. Zákány	átmeneti	714,80	98	218,0	5,5	2,3	7,8	19	0,06	0,90	1,31	0,89
3. Forráskút	átmeneti	716,30	94	245,0	5,3	1,9	7,7	19	0,06	0,84	1,43	0,97
4. Bordány	átmeneti	717,20	82	437,0	5,3	0,8	7,6	24	0,08	1,25	1,31	0,98
5. Zsombó	átmeneti	721,10	91	301,0	5,7	0,9	7,6	23	0,08	0,85	1,45	0,91
6. Balástya	átmeneti	724,20	88	295,0	4,5	2,8	7,7	20	0,11	0,71	1,41	0,82
7. Szatymaz	átmeneti	726,80	86	272,0	5,5	1,8	7,5	21	0,14	1,00	1,66	0,98
8. Sándorfalva	átmeneti	730,70	84	460,0	5,0	3,5	7,7	26	0,08	0,90	1,41	0,89
9. Dóc	átmeneti	733,00	83	300,0	5,0	1,8	7,4	20	0,08	1,38	1,30	0,89
10. Hódmezővásárhely	megcsapolás	746,00	78	605,0	5,4	2,1	7,9	30	0,08	3,07	0,73	0,54
11. Hódmezővásárhely	megcsapolás	746,00	82	278,0	5,4	2,3	7,8	23	0,08	1,99	1,00	0,71
12. Hódmezővásárhely	megcsapolás	749,20	82	324,0	5,2	2,0	7,8	21	0,08	2,15	1,06	0,74
13. Hódmezővásárhely	megcsapolás	750,00	80	410,0	5,0	1,8	7,7	24	0,08	1,61	1,05	0,81
14. Ferencszállás	megcsapolás	751,00	85	305,0	6,0	1,9	7,8	24	0,08	2,91	0,88	0,61
15. Kiszombor	megcsapolás	756,50	85	420,0	6,2	1,6	7,6	25	0,11	4,13	0,49	0,31
16. Kiszombor	megcsapolás	756,50	85	442,0	6,2	1,7	8,1	28	0,11	4,07	0,51	0,31
17. Hódmezővásárhely	megcsapolás	757,60	82	300,0	5,9	2,6	8,0	22	0,11	5,14	0,22	0,19
18. Földeák	megcsapolás	761,00	90	410,0	6,7	4,1	7,9	26	0,14	6,58	0,12	0,09
19. Hódmezővásárhely	megcsapolás	761,60	84	450,0	7,7	3,3	8,3	27	0,08	7,75	0,11	0,09
20. Csanádalberti		778,00	86	156,0	16,4	10,0	8,1	23	0,39	14,80	0,33	0,34
21. Nagylak		778,60	84	292,0	15,2	8,5	7,9	23	0,37	14,64	0,50	0,52
22. Ambrózfalva		779,50	93	173,0	14,7	9,6	7,8	18	0,42	11,80	0,83	0,72
23. Csanádpalota		779,50	85	156,0	15,4	8,4	7,8	16	0,28	12,67	0,76	0,85
24. Pitvaros		780,30	87	341,0	14,5	10,7	8,0	24	0,90	13,90	0,38	0,30

18/a. táblázat: Geokémiai modellezéshez kiválasztott 24 kút vizének kémiai összetétele



hely	terület	Ny-K helykoordináta	As	Fe	Zn ²⁺	Mn	Ba ²⁺	Li ⁺	Sr ²⁺	Si
		km	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1. Üllés	átmeneti	711,70	0,0003	0,0056	0,0001	0,0006	0,0011	0,0005	0,0036	0,4010
2. Zákány	átmeneti	714,80	0,0004	0,0073	0,0000	0,0005	0,0010	0,0004	0,0034	0,4030
3. Forráskút	átmeneti	716,30	0,0001	0,0058	0,0001	0,0006	0,0011	0,0006	0,0033	0,4610
4. Bordány	átmeneti	717,20	0,0002	0,0045	0,0002	0,0006	0,0013	0,0013	0,0041	0,4610
5. Zsombó	átmeneti	721,10	0,0001	0,0032	0,0001	0,0007	0,0012	0,0006	0,0031	0,4690
6. Balástya	átmeneti	724,20	0,0001	0,0032	0,0004	0,0009	0,0008	0,0003	0,0027	0,4700
7. Szatymaz	átmeneti	726,80	0,0001	0,0081	0,0004	0,0009	0,0012	0,0006	0,0034	0,4630
8. Sándorfalva	átmeneti	730,70	0,0001	0,0041	0,0002	0,0007	0,0012	0,0004	0,0034	0,4650
9. Dóc	átmeneti	733,00	0,0002	0,0042	0,0001	0,0007	0,0011	0,0005	0,0045	0,4120
10. Hódmezővásárhely	megcsapolás	746,00	0,0001	0,0019	0,0001	0,0007	0,0011	0,0008	0,0050	0,3680
11. Hódmezővásárhely	megcsapolás	746,00	0,0005	0,0018	0,0001	0,0009	0,0009	0,0006	0,0046	0,3500
12. Hódmezővásárhely	megcsapolás	749,20	0,0004	0,0004	0,0001	0,0008	0,0009	0,0011	0,0052	0,3690
13. Hódmezővásárhely	megcsapolás	750,00	0,0001	0,0025	0,0002	0,0008	0,0011	0,0006	0,0055	0,3920
14. Ferencszállás	megcsapolás	751,00	0,0004	0,0022	0,0001	0,0007	0,0010	0,0007	0,0043	0,3470
15. Kiszombor	megcsapolás	756,50	0,0003	0,0031	0,0002	0,0005	0,0008	0,0007	0,0024	0,3260
16. Kiszombor	megcsapolás	756,50	0,0002	0,0029	0,0002	0,0007	0,0010	0,0007	0,0024	0,3240
17. Hódmezővásárhely	megcsapolás	757,60	0,0006	0,0021	0,0001	0,0005	0,0004	0,0006	0,0010	0,2820
18. Földeák	megcsapolás	761,00	0,0004	0,0012	0,0000	0,0004	0,0002	0,0007	0,0005	0,2640
19. Hódmezővásárhely	megcsapolás	761,60	0,0007	0,0037	0,0000	0,0003	0,0003	0,0006	0,0006	0,2720
20. Csanádalbertyi		778,00	0,0001	0,0027	0,0002	0,0005	0,0008	0,0018	0,0027	0,3320
21. Nagylak		778,60	0,0000	0,0033	0,0000	0,0004	0,0009	0,0017	0,0035	0,3650
22. Ambrózfalva		779,50	0,0005	0,0050	0,0010	0,0037	0,0010	0,0013	0,0049	0,3600
23. Csanádpalota		779,50	0,0001	0,0060	0,0002	0,0007	0,0012	0,0015	0,0059	0,3280
24. Pitvaros		780,30	0,0001	0,0019	0,0006	0,0007	0,0007	0,0016	0,0015	0,3470

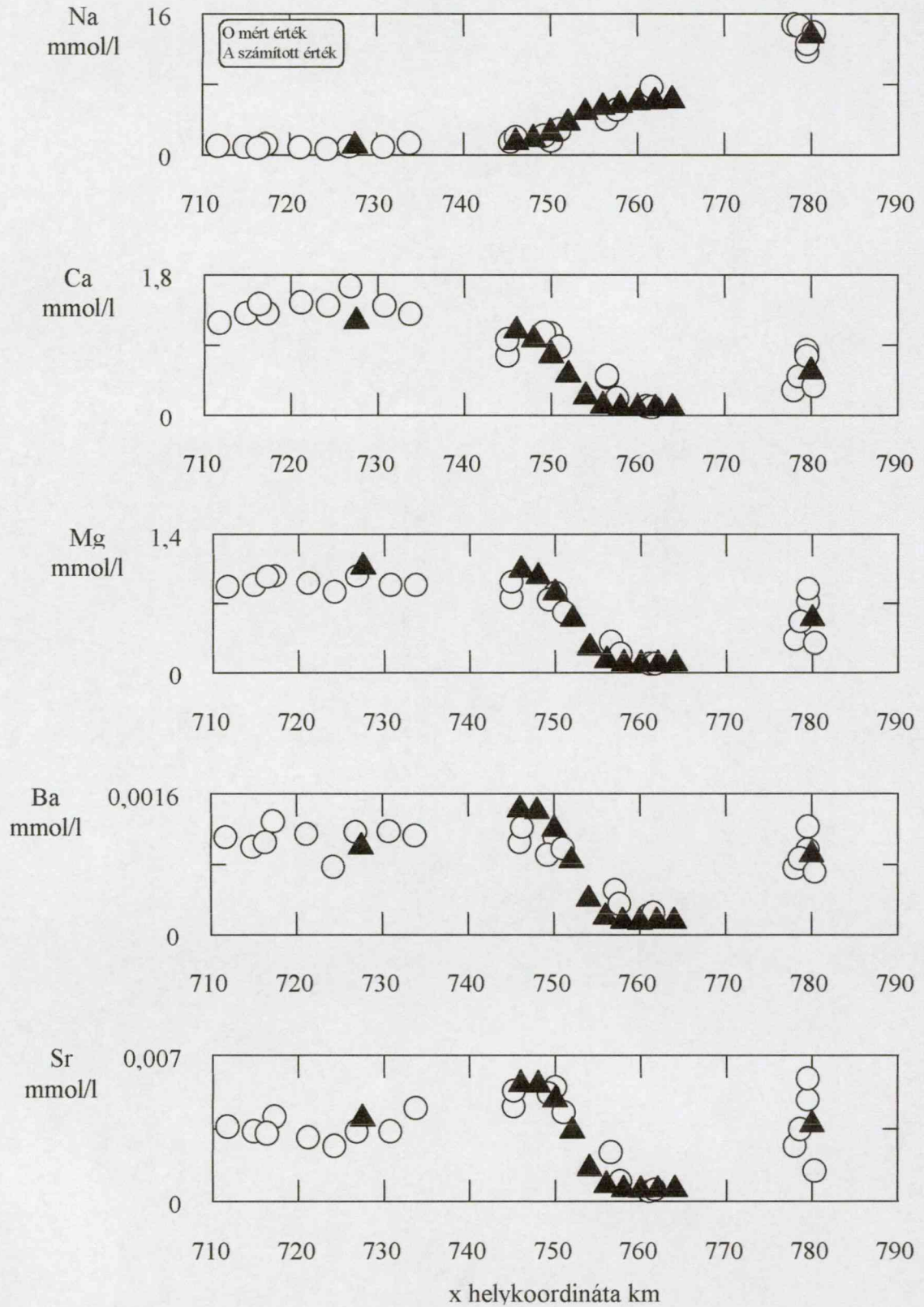
18/b. táblázat: Geokémiai modellezéshez kiválasztott 24 kút vizének kémiai összetétele

A durvább szemcseösszetételű rétegre a számolt $\text{CEC} = 75 \text{ meqv./l-el}$, a finomabb szemcseösszetételű rétegre a $\text{CEC} = 105 \text{ meqv./l-el}$ egyezik meg. A vizsgált területet 10 cellára osztottam, a tíz cellából 6 cella a durvább, 4 cella pedig a finomabb szemcseösszetételű rétegen helyezkedik el. Az egyes cellák hossza 2 km. Mivel a Duna üledékeiben az eredeti pórusvíz kicserélődött a pleisztocén végén, holocén elején bekövetkezett paleoklimatikus és tektonikai események hatására (Varsányi 1994), így a jelenlegi víz összetétele eltér a rétegek eredeti pórusvíz összetételétől. A beszivárgó víz hatására az üledék és az eredeti pórus víz közötti egyensúly megváltozott, a korábbtól eltérő egyensúly alakult ki az ioncserélő és a megváltozott összetételű víz között. A vízben oldott két vegyértékű kation helyettesítheti az agyagásványok cserepozíciójában lévő egy vegyértékű kationt. A Duna üledékeinek megcsapolási területén feltételezhetően a Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} és az agyagásványok cserepozíciójában elhelyezkedő Na^+ között játszódik le ioncsere. Az ioncsere modellezéshez szükségem volt az eredeti pórusvíz összetételére és az átöblítő víz összetételére. Az eredeti pórusvíz átlagos összetételét olyan kutak vizeinek összetételével vettem figyelembe, amelyek vízminőségének a kialakításában a felszín alatti Ny-K irányú vízáramlás nem játszik szerepet. Ehhez a modellezéshez 5 kutat választottam ki, amelyek a vizsgált területtől keletre, Ambrózfalva környékén helyezkednek el. Az eredeti pórusvíz összetételét az öt kút vizének átlagos kémiai összetételével vettem azonosnak. A kutak átlagos vízösszetételét nagy Na^+ koncentráció, magas oldott anyag és szerves anyag tartalom jellemzi. A nyomelemek szempontjából a kiválasztott öt kút vizének As tartalma alacsony, illetve magas a Fe és Mn koncentrációja (18/a,b. táblázat). Az átöblítő víz kémiai összetételét az első lépcsőben modellezett víz összetételével vettem azonosnak. Az ioncsere modellezéshez felhasznált program lehetőséget kínál fel annak a megválasztására, hogy a pórus térfogat teljes átöblítése hány lépésben történjen meg. A 15 lépésben történő modellezés eredményét, amelyet a PHREEQM-al végeztem el a 19. táblázatban foglaltam össze. A 0. cella az átöblítővíz, a 11. cella az eredeti pórusvíz Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Ba^{2+} és Sr^{2+} koncentrációját tartalmazza. A 48. ábra alapján az átmeneti területen - a 710 és a 745 km koordináta között - a Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} -nal való ioncseréje a vízmozgás irányában nem kimutatható. Erre a területre eső 9 kút vizének átlagos Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} koncentrációja jó egyezést mutat a számolt koncentráció értékekkel. A megcsapolás területén - 745 és 765 km koordináták között - a vizek Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} mért koncentrációja a számolt értékekkel azonos módon a vízfolyás irányában csökken, míg a Na^+ -é növekszik. Mindez azt bizonyítja, hogy a Ny - K irányban a Duna üledékeiben a rétegvizek Sr^{2+} és

Ba^{2+} tartalmát a megcsapolás területén a két nyomelem Na^+ -nal történő ioncsere folyamata módosítja.

cella	hely koordináta	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Ba^{2+}	Sr^{2+}
	km	mmol/l	mmol/l	mmol/	mmol/l	mmol/l
0.	727,5	1,20	1,07	1,00	0,0010	0,0040
1.	747,0	1,08	1,04	1,41	0,0014	0,0056
2.	749,0	0,97	0,97	1,80	0,0014	0,0056
3.	751,0	0,77	0,81	2,50	0,0012	0,0049
4.	753,0	0,52	0,54	3,60	0,0008	0,0034
5.	755,0	0,24	0,25	4,80	0,0004	0,0016
6.	757,0	0,12	0,12	5,40	0,0002	0,0008
7.	759,0	0,09	0,09	5,60	0,0002	0,0006
8.	761,0	0,09	0,09	5,90	0,0001	0,0006
9.	763,0	0,09	0,09	6,04	0,0002	0,0006
10.	765,0	0,09	0,09	6,20	0,0002	0,0006
11.	780,0	0,56	0,55	13,55	0,0009	0,0037

19. táblázat: Az ioncsere modellezés során számolt víz összetétele



48. ábra: Mért és számított koncentráció értékek

8. Következtetések

A rendelkezésemre álló vízkémiai adatok többváltozós statisztikai módszerrel történő feldolgozása lehetővé tette a nyomelemek szempontjából azonos vízminőségű területek elkülönítését, illetve az egyes területeken a víz nyomelem tartalmát befolyásoló geokémiai folyamatok meghatározását. A kapott új eredmények az alábbiakban foglalhatók össze:

1. A kilenc nyomelem változóval végzett *klaszteranalízis* hét eltérő vízminőségű csoportot eredményezett, amelyek területileg három vízföldtani egységen, a Duna üledékein, az Ős-Tisza és mellék folyóinak üledékein, és a Körös medencén helyezkednek el. A vízminták nyomelem tartalma alapján végzett klaszteranalízissel olyan csoportokat kaptam eredményül, amelyek területileg az Ős-Tisza és mellék folyóinak üledékein, és a Körös medencén nem esnek egybe a főelemek alapján kapott klaszterekkel. Ebből arra következtettem, hogy a főelemek és nyomelemek rétegvízben való dúsulását eltérő geokémiai folyamatok szabályozzák ezeken a területeken.

2. A Duna üledékeinek kis oldott anyag tartalmú rétegvizében a nyomelemek a mélységgel számottevő változást nem mutatnak, egyes nyomelemekkomponensek koncentrációja területileg változik. Ez a változás a felszín alatti vízmozgás irányát követi.

Az Ős-Tisza és mellék folyói által feltöltött területen, illetve a Körös medence rétegeinek vizében a nyomelemekkoncentráció mélységfüggést mutat. Az Ős-Tisza és mellék folyóinak üledékében a rétegvíz nyomelemekkoncentrációja a mélyebb rétegekből felfelé áramló víz mozgásának irányába nő. A Körös medence rétegvizének Sr^{2+} , Fe, Mn, Zn^{2+} , tartalma nő, a Si, Li^+ és Al^{3+} koncentrációja csökken a felfelé áramló víz útja mentén.

3. A *Duna üledékeinek* vízáramlási rendszerén belül nyomelemek szempontjából két eltérő vízminőségi csoport létezését mutattam ki. A két csoport területileg a vízáramlási rendszer átmeneti és megcsapolási területén helyezkedik el. Főkomponens- és korrelációanalízis segítségével kimutattam, hogy a két területen az általam vizsgált nyomelemek koncentrációját a rétegvízben eltérő geokémiai folyamatok szabályozzák

Az *átmeneti területen* a vízminőséget nyomelemek szempontjából az üledék oldódása határozza meg elsődlegesen. A szerves anyag oxidatív átalakulása során képződött széndioxid fontos szerepet játszik a víz pH értékének az alakulásában, illetve az üledék oldódásában. A Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ és Si az üledék szilikát tartalmának, a Fe és Mn az üledék vas- és mangánnoxihidrátjainak az oldódásával kerül a rétegvízbe.

Az arzén dúsulását feltételezhetően a vizes közeg pH-ja szabályozza. A H^+ koncentráció növekedésével az üledék felületén - elsősorban annak agyagásvány tartalmán - történő arzén adszorpció mértéke nő.

A *megcsapolási területen* a felszín alatti vizekben az As dúsulását két geokémiai folyamat együttes hatása határozza meg. Az egyik folyamat a vízmozgás irányába a pH növekedés hatására bekövetkező arzén deszorpció az üledék felületéről. A másik folyamat az üledék szerves anyagának oxidatív átalakulása, amely közvetve a vas- és mangánnoxihidrátságjának oldódásán keresztül befolyásolja az As koncentrációt. A szilícium tartalom kialakításában nem oldódási folyamat, hanem másodlagos szilikátásványok képződése a meghatározó geokémiai folyamat.

4. Geokémiai modellezéssel sikerült bizonyítanom, hogy a dunai üledékek vízáramlási rendszerének *megcsapolási területén* a már beoldott Sr^{2+} és Ba^{2+} koncentrációját nem oldódási folyamat, hanem ioncsere módosítja.

5. Az *Ős-Tisza és mellék folyói által lerakott üledékek* nagy oldott anyag tartalmú rétegvizében a nyomelem koncentráció mélységgel történő változása az üledék szerves anyagának oxidatív bomlásában képződött és vízben oldott széndioxid mennyiségével értelmeztem. Ezen a területen a felszín alatti víz Sr^{2+} tartalma karbonát ásványok oldódásával, Li^+ , Si tartalma szilikát ásványok mállásával kerül oldatba. A Ba^{2+} részben karbonát, részben szilikát eredetű. Az üledék vas- és mangánnoxihidrárt tartalma pH csökkenés hatására oldódik ki az üledékből. Az As és a Zn^{2+} az üledék mangánnoxihidrárt tartalmán adszorbeálódik elsősorban és a mangánnoxihidrárt oldódásával mobilizálódnak.

6. A *Körös medence* rétegvizében a H^+ , közvetve a nyomelemkoncentráció alakulásában az üledék szerves anyagának oxidatív degradációja játszik fontos szerepet. A vas és mangán részben az üledék vas- és mangánnoxihidrátságjának a pH csökkenés hatására történő oldódásával, részben a szerves anyag oxidációjával kerülhet a felszín alatti vízbe. A Zn^{2+} oldatba jutása az üledék szerves anyagának bomlásán és a vasoxihidrárt tartalmának az oldódásán keresztül valósul meg. A rétegvíz Ba^{2+} és Sr^{2+} tartalmának növekedése a vízmozgás irányába a H^+ koncentráció növekedés hatására történő karbonát ásványok – kalcit és dolomit - oldódásával magyarázható. Az As dúsulását a Körös medence rétegvizeiben a sekélyebb (<300 m) és a mélyebb rétegekben (>300 m) eltérő folyamatok határozzák meg. A sekélyebb rétegekben az arzén a vasoxihidrárt oldódásával mobilizálódik, a mélyebb rétegek vizében az arzén tartalmát a víz pH-ja szabja meg. A pH csökkenésével az arzén adszorpció mértéke az üledék felületén nő. A vizes közeg pH-ja hatással van a Si és Al^{3+} koncentrációra is. A H^+ koncentráció növekedésével a rétegvizek Si és

Al^{3+} tartalma csökken. A kapott eredmények alapján feltételezhető, hogy a másodlagos aluminoszilikátok képződése módosítja nemcsak a Si és Al^{3+} , hanem a Li^+ tartalmát is a rétegvizeknek.

7. A főkomponensanalízis és a korrelációanalízis eredményeiből arra következtettem, hogy a Dél-Alföld általam vizsgált területén a rétegvizek As tartalmának alakulásában három folyamat játszik fontos szerepet. Az egyik folyamat a rétegvíz pH-jának a változása. A pH növekedés az As deszorpciót, a pH csökkenés az üledéken történő arzén adszorpciót növeli. Kimutattam, hogy az üledékkel érintkező víz pH-ja mellett az adszorbens összetétele (finom frakció aránya, Fe tartalma, szerves anyag tartalma) is befolyásolja az As adszorpció mértékét. A pH csökkenés hatására az üledék vas- és mangánnoxihidrát tartalma oldódik, a felületükön adszorbeált arzén a vassal és a mangánnal együtt a rétegvízbe kerül. A harmadik folyamat, amely közvetve szabályozza a felszín alatti víz arzén tartalmát, a szerves anyag diagenetikus átalakulása, amelyben az üledék vas- és mangánnoxihidrátjai mint oxidálószeres vesznek részt. A redoxreakciók során a vas és mangán redukálódik, oldható formába kerül és az arzénnal együtt mobilizálódik.

8. A vizsgált területen a Zn^{2+} az üledék vas- és mangánnoxihidrát, illetve szerves anyag tartalmán adszorbeálódhat. Minden olyan folyamat, amely a Fe és Mn mobilizációját előidézi (pH csökkenés, szerves anyag diagenézise) közvetve növeli a rétegvizek Zn^{2+} koncentrációját.

9. Az Al^{3+} és Si rétegvizekben való dúsulását a Dél-Alföld területén a vizes közeg pH-ja határozza meg elsősorban.

Irodalomjegyzék

- ALTHAUS E., TIRTADINATA E. (1989): Dissolution of feldspar: The first step. Proceeding of the 6th International Symposium on Water - Rock Interaction. Balkema, Rotterdam. 15-17.
- APPELO C. A. J., A. WILLEMSSEN (1987): Geochemical calculations and observations on salt water intrusions. *Journal of Hydrology* 94, 313-330.
- APPELO C. A. J., D. POSTMA (1993): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A. A. Balkema.
- BALISTRIERI L.S., MURRAY J.W. (1982): The adsorption of Cu, Pb, Zn, Cd on goethit from major ion seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1253 - 1265.
- BALISTRIERI L. S., MURRAY J. W. (1986): The surface chemistry of sediments from Panama Basin. The influence of Mn oxides on metal adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2235-2243.
- BALISTRIERI L. S., MURRAY J. W., PAUL B. (1994): The geochemical cycling of trace elements in a biogenic meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3993 - 4008.
- BARCELONA M. J. (1980): Dissolved organic carbon and volatile fatty acids in marine sediment pore waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1977-1984.
- BERLIN R., HENDERSON C. M. B. (1969): The distribution of Sr and Ba between the alkali feldspar, plagioclase and groundmass phases of porphyritic trachytes and phonolites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 247 - 256.
- BERNER R. A. (1981): Kinetics of weathering and diagenesis. *Reviews in Mineralogy* 8, chapter 3, 111-135.
- BUTLER J. R., THOMPSON A. J. (1969): Cadmium and zinc in some alkali acidic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 97 - 107.
- CASEY W. H., BUNKER B. (1990): Leaching of mineral and glass surfaces during solution. *Reviews in Mineralogy* 23, chapter 19, 397-427.
- CHAPELLE F. H., KNOBEL L. L. (1983): Aqueous geochemistry and the exchangeable cation composition of glauconit in the Aquia aquifer, Maryland. *Groundwater* 21, 343-352.
- CHOU L., WOLLAST R. (1984): Study of weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidised bed reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2205-2217.
- COMANS R. N. J., MIDDELBURG J. J. (1987): Sorption of trace metals on calcite: Applicability of the surface precipitation model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 2587 - 2591.

- COSTON J. A., FULLER C. C., DAVIS J. A. (1995): Pb^{2+} and Zn^{2+} adsorption by natural aluminium - and iron bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3535-3547.
- DAVIS J. A., LECKIE J. O. (1978): Surface ionization and complexation at the oxide-water interface. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.* 67, 90 - 107.
- DAVIS J. A., FULLER C. C., COOK A. D. (1987): A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: Adsorption of Cd^{2+} and subsequent solid solution formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 1477 - 1490.
- ERDÉLYI M., KOVÁCS Gy., KORIM K., MAJOR P. (1972): A felszín alatti vizek hidrológiája és hidrogeológiája. Nemzetközi hidrológiai továbbképző tanfolyam kézikönyve. VITUKI.
- ERDÉLYI M. (1975): A magyar medence hidrodinamikája. *Hidrol. Közl.* 4.
- ERDÉLYI M. (1976): Outlines of the hydrodynamics and hydrochemistry of the Pannonian Basin. *Geologica Hungarica*. Tom 20, 287-309.
- ERDÉLYI M. (1979): A magyar medence hidrodinamikája. VITUKI közlemények 18.
- FARMER J. G., JOHSON L.R. (1985): The arsenic content of bottled mineral waters. *Environment Geochemistry and Health*. 7, 124-126.
- FISCHER K. (1972): Strontium. *Handbook of geochemistry*. Berlin, Springer-Verlag II-1.
- FISCHER K., PUCHELT H. (1972): Barium. *Handbook of geochemistry*. Berlin, Springer-Verlag II-1.
- FROELICH P. N., KLINKHAMMER G. P., BENDER M. L., LUEDTKE N. A., HEATH G. R., CULLEN D., DAUPHIN P., HAMMOND D., HARTMAN B., MAYNARD V. (1979): Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1075-1090.
- FÜST A. (1997): Geostatisztika. Kézirat. Eötvös Kiadó, Budapest.
- GRASSELLY GY. (1988): Ásványi nyersanyagok (Ásványtan II.). Tankönyvkiadó, Budapest, 190-196.
- HEIER K. S., BILLINGS G. K. (1970): Lithium. *Handbook of geochemistry*. Berlin, Springer-Verlag II-1.
- HELGESON H. C. (1971): Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 35, 421-469.

- HEM J. D. (1972): Chemical factors that influence the availability of iron and manganese in aqueous system. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 83, 443-450.
- HEM J. D. (1985): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 2254,
- HRABOVSZKI E. (1995): Arzén adszorpció vizsgálata a Dél-Alföld üledékes közetein. *Hidrol. Közl.* 75, 113-116.
- HRABOVSZKI E., VARSÁNYI I. (1998): Main and trace elements in groundwater from the quaternary sediments in the Southern Great Plain, Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica* 39, 151-167.
- HRABOVSZKI E. (1998): Dél-Alföld felszín alatti vizének nyomelemtartalma. *Hidrol. Közl.* 78, 223-231.
- HUBBERT M. K. (1940): The theory of ground water motion. *Journal of Geology* 48.
- JAMES R. O., HEALY T. W. (1972): Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxid – water interface. *Colloid Interface Sci.* 40(1), 42 – 81.
- JOHNSON C. A. (1986): The regulation of the trace element concentration in river and estuarine waters contaminated with acid mine drainage. The adsorption of Cu and Zn on amorphous Fe oxihydroxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 2433-2438.
- KEMÉNY S., DEÁK A. (1993): Mérések tervezése és eredmények értékelése. Műszaki Könyvkiadó, Budapest.
- KOCH S., SZTRÓKAY K. I. (1967): Ásványtan I-II. Tankönyvkiadó, Budapest.
- LAXEN D. P. H. (1985): Trace metal adsorption /coprecipitation of hydrous ferric oxide under realistic conditions. *Wat. Res.* 19, 1229-1236.
- LeMAITRE R. W. (1982): Numerical petrology. *Devl. Petrol.* 8. Elsevier.
- MECHLICH A. (1938): Use of triethanolamine acetate-barium hydroxide buffer for the determination of some base-exchange properties and lime requirement of soil. *Proceedings of the Soil Science Society of America* 3, 162-166.
- MOLNÁR B. (1977): A Duna - Tisza köz felsőpliocén és pleisztocén földtani fejlődés története. *Földtani Közl.* 107, 1-16.
- MOLNÁR B. (1990): A Nagyalföld DK-i része harmadidőszak végi és negyedidőszaki feltöltődésének modellezése. Az arzén tartalom származása és alakulásának kérdései a Békés megye vízmű kútjaiban. MTA SZAB, Szeged.

- MURPHY W.M., HELGESON H. C. (1987): Thermodynamic and kinetic constraints on the reaction rates among minerals and aqueous solution. III: Activated complexes and pH-dependence of the rates of feldspar, pyroxene, wollastonite, and olivine hydrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 3137-3153.
- NEMECZ E. (1973): *Agyagásványok*. Akadémiai kiadó, Budapest
- NEWMAN M. C., ALBERTS J. J., GREENHUT V. A. (1985): Geochemical factors complicating the use of AUFWUCHS to monitor bioaccumulation of arsenic, cadmium, chromium, copper and zinc. *Wat. Res.* 19, 1157-1165.
- NIENHUIS P., APPELO C. A. J., WILLEMSSEN G. (1993): PHREEQM Adaptation of PHREEQE for use in mixing-cell flowtube.
- OKUMURA M., KITANO Y. (1985): Coprecipitation of alkali metal ions with calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 49 - 58.
- ONISHI H., SANDELL E. B. (1955): Geochemistry of arsenic. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7, 1 - 33.
- PACES T. (1973): Steady-state kinetics and equilibrium between groundwater and granitic rock. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2641-2663.
- PARKHURST D. L., THORSTENSON D. C., PLUMMER L. N. (1990): PHREEQE - a computer program for geochemical calculation. U. S. Geological Survey. Water Resource Investigations. 80-96.
- PETERSON M. L., CARPENTER R. (1986): Arsenic distribution in porewaters and sediments of Puget Sound Lake, Washington, the Washington coast and Saanich Inlet, B. C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 353-369.
- PLUMMER L. N., PARKHURST D. L., THORSTENSON D. C. (1982): Development of reaction models for ground - water systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 665-686.
- PLUMMER L. N. (1984): Geochemical modelling: A comparison of Forward and Inverse methods. Proceedings in the first Canadian/American conference on Hydrogeology, Alberta, Canada.
- RÓNAI A. (1985): Az Alföld negyed időszaki földtana. *Geologica Hungarica*. Tom 21, Inst. Geol. Hung. Budapest.
- SAWLAN J. J., MURRAY J. W. (1983): Trace metal remobilization in the interstitial waters of red clay and hemipelagic marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 64, 213-230.

- STUMM W., J. J MORGAN (1981): Aquatic Chemistry. 2nd edition. John Wiley and Sons, New York.
- SVÁB J. (1979): Többváltozós módszerek a biometriában. Mezőgazdasági Kiadó, Budapest.
- TAKAMATSU T., KAWASHAMI M., KOYAMA M. (1985): The role of Mn^{2+} rich hydrous manganese oxide in the accumulation of arsenic in lake sediments. Wat. Res. 19, 1029-1032.
- TESSIER A., CAMPBELL P. G. C., BISSON M. (1980): Trace metal speciation in the Yamaska and St Francois rivers (Québec). Can. J. Earth. Sci. 17, 90 - 105.
- TESSIER A., RAPIN F., CARIGNAN R. (1984): Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. Geochim. Cosmochim. Acta 49, 183-194.
- TESSIER A., FORTIN D., BELZILE N., DEVITRE R. R., LEPPERD G. G. (1995): Metal sorption to diagenetic iron and manganese oxyhydroxides and associated organic matter: Narrowing the gap between field and laboratory measurements. Geochim. Cosmochim. Acta 60, 387-404
- TÓTH J. (1962): A theory of ground water motion in small drainage basins in central Alberta, Canada. Journ. of Geoph. Res. 67, 4375 - 4387.
- TÓTH J. (1963): A theoretical analysis of ground water flow in small drainage basins. J. Geoph. Res., Journ. of Geoph. Res. 68, 4795 - 4812.
- TÓTH J. (1984): Hydrogeology in petroleum exploration and basin analysis. Proceedings first Canadian / American conference on hydrogeology.
- URBANCSEK J. (1963): Pliocén és pleisztocén üledékek szintézisének újabb lehetőségei a vízföldtani kutatásban. Hidrol. Közl. 5, 392-400.
- URBANCSEK J. (1965): Az Alföld negyedkori földtani képződményeinek mélyszerkezete. Hidrol. Közl. 5, 392 - 400.
- YOUNG L. B., HARVEY H. H. (1991): The relative importance of manganese, iron oxides and organic matter in the sorption of trace metals by surficial lake sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 1175-1186.
- VARSÁNYI I. (1985): Humic acids in subsurface waters from the southern Great Plain, Hungary. Acta Min. Petr. XXVII: 165-170.
- VARSÁNYI I. (1994): A Dél - Alföld felszín alatti vizei. Eredete, kémiai evolúció és vízmozgás a jelenlegi kémiai összetétel tükrében. Hidrol. Közl. 74, 193-201.

VARSAANYI I., Ó. KOVÁCS L. (1994): Combination of statistical methods with modelling mineral - water interaction: a study of groundwater in the Great Hungarian Plain. *Appl. Geochem.* 9, 419-430.

VARSAANYI I., Ó. KOVÁCS L. (1996): Chemical evolution of groundwater in River Danube deposits in the southern part of Pannonian Basin (Hungary). *Geochim. Cosmochim. Acta.* 12, 625-636.

WERSIN P., CHARLET L., KARTHEIN R., STUMM W. (1989): From adsorption to precipitation: Sorption of Mn^{2+} on $FeCO_3(s)$. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2787 - 2796.

WILSON T. R. S., THOMSON J., COLLEY S., HYDES D. J., HIGGS N. C. (1985): Early organic diagenesis: The significance of progressive subsurface oxidation fronts in pelagic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 811-822.

ZACHARA J. M., COWAN C. E., RESCH C. T. (1991): Sorption of divalent metals on calcite. *Geochim Cosmochim. Acta* 55, 1549 - 1662.

Magyarnyelvű összefoglaló

I. Előzmények és célkitűzés

A Magyar-medence szerkezetileg egy mély süllyedék, amely főleg a harmadkor végén és a negyedidőszakban alakult ki. Hidrológiai szempontból a Pannon-medencének nagy és összetett áramlási rendszere van. A medencét jellemző összetett áramlási rendszer három áramlási régiót foglal magába: a helyi, a köztes és a mélységi áramlási rendszert. A helyi áramlási rendszer a felszín közeli rétegekben, a köztes áramlási rendszer a pleisztocén üledékekben, a mélységi áramlási rendszer a mélyebb rétegekben, a pleisztocén rétegektől körülbelül 2500 m mélyséig helyezkedik el. Mindhárom áramlási rendszer további három részre, beszivárgás, átmeneti és megcsapolás területére osztható. A beszivárgás (utánpótlódás) területén a víz lefelé mozog, az egymás alatti víztartókban a nyomásgradiens lefelé csökken, az egyes vízadók utánpótlódása a zárórétegeken át felülről történik. A megcsapolás (fogyasztás) területén a víz felfelé áramlik, a nyomásgradiens lefelé nő, a felszín alatti víz felfelé szivárog a vízzáró rétegeken át. A lefelé csökkenő és a lefelé növekvő nyomásgradiensű területek között helyezkedik el az átmeneti terület, amelyet párhuzamos áramvonalak jellemeznek.

A felszín alatti víz kémiai minősége változik a beszivárgás helyétől a megcsapolás területéig. A felszín alatti rétegvizek nyomelem tartalmának minőségét és mennyiségét a víz mozgás irányán és sebességén kívül több tényező együttes hatása is módosítja. A felszín alatti vizek nyomelem összetételét kialakító leglényegesebb tényezők a rétegvízzel kölcsönhatásba kerülő üledék minőségével, annak oldódásával, oxidációs és redukációs viszonyokkal, adszorpció, illetve ioncsere folyamatokkal hozhatók kapcsolatba. Minden olyan tényező amely ezen folyamatokra hat, befolyásolja a felszín alatti vizek nyomelem koncentrációját.

Az Alföld rétegvizeinek minőségét, illetve kémiai összetételének változását a felszín alatti áramlási rendszer ismeretében több szerző is vizsgálta. Az eddig megjelenő tanulmányok azonban a Dél-Alföld pleisztocén rétegvizeinek főelemtartalmát (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) kialakító geokémiai folyamatokat, illetve a vizek főelem összetételének mélységi és területi változását tanulmányozta. Munkám célja volt a Dél-Alföld rétegvizeinek (<1150 m) nyomelemeloszlásában fontos szerepet játszó geokémiai folyamatok meghatározása, illetve a rétegvíz nyomelemkoncentráció változásának a nyomonkövetése a felszín alatti víz áramlásának irányában.

II. Kutatási módszerek

Dél-Alföld területén 108 különböző mélységből (50 m - 1150 m) származó rétegvíz következő kémiai paraméterekre kiterjedő elemzési adatai kerültek feldolgozásra: alkalinitás, kémiai oxigénigény (KOI), pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- illetve As, Fe, Mn, Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Si, Al^{3+} . A Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , alkalinitás és a KOI a Csongrád megyei KÖJÁL laboratóriumában, a nyomelemzések ICP módszerrel a Kertészeti Egyetemen, az arzén tartalom meghatározása a Magyar Állami Földtani Intézetben történt AAS-hidrid módszerrel. Az adatbázist Horváth István a Magyar Állami Földtani Intézet főmunkatársa bocsájtotta rendelkezésemre.

Statisztikai módszerrel és számítógépes geokémiai modellezéssel értékeltem az elemzési adatokat. A statisztikai feldolgozáshoz klaszteranalízist, főkomponensanalízist és korrelációanalízist alkalmaztam. A klaszteranalízissel az általam vizsgált területet azonos vízminőségű egységekre osztottam fel. Egy vízminőségi csoporton belül a rétegvíz nyomelemdúsulását meghatározó geokémiai folyamatokat főkomponensanalízissel és korrelációanalízissel vizsgáltam. Geokémiai modellezésre a PHREEQE és a PHREEQM programot használtam. Az átlagos vízminőséget nyomelem tartalom szempontjából a PHREEQE, a víz áramlási útja mentén bekövetkező koncentráció változásokat a PHREEQM segítségével modelleztem.

III. Új eredmények

A rendelkezésemre álló vízkémiai adatok statisztikai módszerrel történő feldolgozása lehetővé tette a nyomelemek szempontjából azonos vízminőségű területek elkülönítését, illetve az egyes területeken a víz nyomelem tartalmát befolyásoló geokémiai folyamatok meghatározását. A kapott új eredmények az alábbiakban foglalhatók össze:

1. A kilenc nyomelem változóval végzett *klaszteranalízis* hét eltérő vízminőségű csoportot eredményezett, amelyek területileg három vízföldtani egységen, a Duna üledékein, az Ős-Tisza és mellék folyóinak üledékein, és a Körös medencén helyezkednek el. A vízminták nyomelem tartalma alapján végzett klaszteranalízissel olyan csoportokat kaptam eredményül, amelyek területileg az Ős-Tisza és mellék folyóinak üledékein, és a Körös medencén nem esnek egybe a főelemek alapján kapott klaszterekkel. Ebből arra következtettem, hogy a főelemek és

nyomelemek rétegvízben való dúsulását eltérő geokémiai folyamatok szabályozzák ezeken a területeken.

2. A Duna üledékeinek kis oldott anyag tartalmú rétegvizében a nyomelemek a mélységgel számottevő változást nem mutatnak, egyes nyomelemek koncentrációja területileg változik. Ez a változás a felszín alatti vízmozgás irányát követi.

Az Ös-Tisza és mellék folyói által feltöltött területen, illetve a Körös medence rétegeinek vizében a nyomelemek koncentráció mélységfüggést mutat. Az Ös-Tisza és mellék folyóinak üledékében a rétegvíz nyomelemek koncentrációja a mélyebb rétegekből felfelé áramló víz mozgásának irányába nő. A Körös medence rétegvizének Sr^{2+} , Fe, Mn, Zn^{2+} , tartalma nő, a Si, Li^+ és Al^{3+} koncentrációja csökken a felfelé áramló víz útja mentén.

3. A *Duna üledékeinek* vízáramlási rendszerén belül nyomelemek szempontjából két eltérő vízminőségi csoport létezését mutattam ki. A két csoport területileg a vízáramlási rendszer átmeneti és megcsapolási területén helyezkedik el. *Főkomponens-* és *korrelációanalízis* segítségével kimutattam, hogy a két területen az általam vizsgált nyomelemek koncentrációját a rétegvízben eltérő geokémiai folyamatok szabályozzák

Az *átmeneti területen* a vízminőséget nyomelemek szempontjából az üledék oldódása határozza meg elsődlegesen. A szerves anyag oxidatív átalakulása során képződött széndioxid fontos szerepet játszik a víz pH értékének az alakulásában, közvetve az üledék oldódásában. A Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ és Si az üledék szilikát tartalmának, a Fe és Mn az üledék vas- és mangánnoxihidrátjainak az oldódásával kerül a rétegvízbe. Az arzén dúsulását feltételezhetően a vizes közeg pH-ja szabályozza. A H^+ koncentráció növekedésével az üledék felületén - elsősorban annak agyagásvány tartalmán - történő arzén adszorpció mértéke nő.

A *megcsapolási területen* a felszín alatti vizekben az As dúsulását két geokémiai folyamat együttes hatása határozza meg. Az egyik folyamat a vízmozgás irányába a pH növekedés hatására bekövetkező arzén deszorpció az üledék felületéről. A másik folyamat az üledék szerves anyagának oxidatív átalakulása, amely közvetve a vas- és mangánnoxihidrátjainak oldódásán keresztül befolyásolja az As koncentrációt. A szilícium tartalom kialakításában nem oldódási folyamat, hanem másodlagos szilikátásványok képződése a meghatározó geokémiai folyamat.

4. Geokémiai modellezéssel sikerült bizonyítanom, hogy a dunai üledékek vízáramlási rendszerének *megcsapolási területén* a már beoldott Sr^{2+} és Ba^{2+} koncentrációját nem oldódási folyamat, hanem ioncsere módosítja.

5. Az *Ős-Tisza és mellék folyói által lerakott üledékek* nagy oldott anyag tartalmú rétegvizében a nyomelem koncentráció mélységgel történő változása az üledék szerves anyagának oxidatív bomlásában képződött és vízben oldott széndioxid mennyiségével értelmeztem. Ezen a területen a felszín alatti víz Sr^{2+} tartalma karbonát ásványok oldódásával, Li^+ , Si tartalma szilikát ásványok mállásával kerül oldatba. A Ba^{2+} részben karbonát, részben szilikát (csillám) eredetű. Az üledék vas- és mangánnoxihidrát tartalma pH csökkenés hatására oldódik ki az üledékből. Az As és a Zn^{2+} az üledék mangánnoxihidrát tartalmán adszorbeálódik elsősorban és mangánnoxihidrát oldódásával mobilizálódnak.

6. A *Körös medence* rétegvizében a H^+ , közvetve a nyomelemkoncentráció alakulásában az üledék szerves anyagának oxidatív degradációja játszik fontos szerepet. A vas és mangán részben az üledék vas- és mangánnoxihidrátjainak a pH csökkenés hatására történő oldódásával, részben a szerves anyag oxidációjával kerülhet a felszín alatti vízbe. A Zn^{2+} oldatba jutása az üledék szerves anyagának bomlásán és a vasoxihidrát tartalmának az oldódásán keresztül valósul meg. A rétegvíz Ba^{2+} és Sr^{2+} tartalmának növekedése a vízmozgás irányába a H^+ koncentráció növekedés hatására történő karbonát ásványok – kalcit és dolomit - oldódásával magyarázható. Az As dúsulását a Körös medence rétegvizeiben a sekélyebb (<300 m) és a mélyebb rétegekben (>300 m) eltérő folyamatok határozzák meg. A sekélyebb rétegekben az arzén a vasoxihidrát oldódásával mobilizálódik, a mélyebb rétegek vizében az arzén tartalmát a víz pH-ja szabja meg. A pH csökkenésével az arzén adszorpció mértéke az üledék felületén nő. A vizes közeg pH-ja hatással van a Si és Al^{3+} koncentrációra is. A H^+ koncentráció növekedésével a rétegvizek Si és Al^{3+} tartalma csökken. A kapott eredmények alapján feltételezhető, hogy a másodlagos aluminoszilikátok képződése módosítja nemcsak a Si és Al^{3+} , hanem a Li^+ tartalmát is a vizeknek.

7. A főkomponensanalízis és a korrelációanalízis eredményeiből arra következtettem, hogy a Dél-Alföld általam vizsgált területén a rétegvizek As tartalmának alakulásában három folyamat játszik fontos szerepet. Az egyik folyamat a rétegvíz pH-jának a változása. A pH növekedés az As deszorpciót, a pH csökkenés az üledéken történő arzén adszorpciót növeli. Kimutattam, hogy az üledékkel érintkező víz pH-ja mellett az adszorbens összetétele (finom frakció aránya, Fe tartalma, szerves anyag tartalma) is befolyásolja az As adszorpció mértékét. A pH csökkenés hatására az üledék vas- és mangánnoxihidrát tartalma oldódik, a felületükön adszorbeált arzén a vassal és a mangánnal együtt a rétegvízbe kerül. A harmadik folyamat, amely közvetve szabályozza a felszín alatti víz arzén tartalmát, a szerves anyag diagenetikus átalakulása, amelyben

az üledék vas- és mangánoxidhidrátjai mint oxidálószeresek vesznek részt. A redoxreakciók során a vas és mangán redukálódik, oldható formába kerül és az arzénnal együtt mobilizálódik.

8. A vizsgált területen a Zn^{2+} az üledék vas- és mangánoxidhidrát, illetve szerves anyag tartalmán adszorbeálódhat. Minden olyan folyamat, amely a Fe és Mn mobilizációját előidézi (pH csökkenés, szerves anyag diagenézise) közvetve növeli a rétegvizek Zn^{2+} koncentrációját.

9. Az Al^{3+} és Si rétegvizekben való dúsulását a Dél-Alföld területén a vizes közeg pH-ja határozza meg elsősorban.

Abstract

Introduction

From a hydrological point of view the Pannonian Basin is a large (100,000 km²), non-uniform multilayer flow-system formed mainly during the late Tertiary and Quaternary periods. The system consists of three flow regions: a local flow regime, an intermediate flow regime in the Pleistocene sediments and a regional one in the deeper zone (< 2500 m). These flow regimes can be divided into three areas: a recharge area, a midline area, a discharge area. In the recharge (inflow) area, where the energy potential decreases with depth, the groundwater moves down. In the discharge (outflow) area the water moves up because the energy potential increases with depth. The midline (throughflow) area takes place between the recharge and the discharge area.

The groundwater quality changes from the recharge to the discharge area. Distribution of trace elements in the groundwater is controlled by different physical and geochemical processes such as the water temperature, the velocity and direction of the water flow, the quality of the sediments interacting with water, oxidation and reduction, ion exchange, adsorption. In the recharge and in the discharge area of the same water flow system, different chemical processes can play an important role in the groundwater chemistry. The main chemical processes modifying the chemical composition of the groundwater are dissolution of minerals and oxidation in the recharge area, precipitation, reduction or water mixing in the discharge area.

In earlier works, geochemical and physical processes which control the major element (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺) concentrations of groundwaters in the Great Hungarian Plain have been studied. The aim of this work was to separate the aquifer systems in the Great Hungarian Plain on the basis of the trace chemical components of the groundwater, to establish the main processes controlling the chemical features of these elements in the groundwater of the different aquifers and to present the trace element pattern in the water flow direction.

Methods

In situ measurements and laboratory major and trace element analyses were used to establish the geochemical evolution of the groundwater in the Great Hungarian Plain. Groundwater samples from 108 water wells of different depths (50-1150 m) were collected, cooled and analyzed within 24 hours. Alkalinity, pH, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , As, Fe, Mn, Zn^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Li^+ , Si, Cl^- and chemical oxygen demand (COD) were determined. The analysis were performed at the Hungarian Geological Survey, Budapest, at the Horticultural University, Budapest and at the Institute of the Public Health, Szeged. Horváth István (Hungarian Geological Survey, Budapest) placed the data base at my disposal.

The great number of the samples and parameters to be processed require a statistical approach. Cluster analysis, principal component and correlation analysis were used. To separate the aquifer systems in the Great Hungarian Plain on the basis of the trace chemical components of the groundwater, cluster analysis was used up. Principal component analysis and correlation analysis were applied to determine what chemical processes can play important roles in the trace element distribution of the groundwater in each aquifer. Geochemical computer models helped to simulate the possible chemical processes. PHREEQE was used to model the trace chemical composition of the average water quality, and PHREEQM to simulate the processes taking place along the flow path of groundwater.

New results

1. Separation of the water samples on the basis of the trace chemical components of the groundwater resulted seven aquifers having different water quality. Location of these groups corresponds to three hydrogeological units established earlier: the River Danube deposits, River Ancient-Tisza deposits and the River Körös Basin. In the River Ancient-Tisza deposits and in the River Körös Basin the separation based on the trace and major elements resulted different location of the groups, which suggested that the distribution of major and trace components is controlled by different geological processes in these areas.

2. In the River Danube deposits the trace element content does not show correlation with depth. In the River Ancient-Tisza deposits the trace element content increases in the direction of the water flow. In this area the groundwater moves up from the deeper layers. In the River Körös

deposits Sr^{2+} , Fe, Mn, Zn^{2+} concentration decreases, Si, Li^+ and Al^{3+} concentration increases with increasing depth.

3. In the *River Danube deposits* two regions having different water quality on the basis of the trace element component were identified by cluster analysis. Location of these groups corresponds to the midline- and to the discharge area of the same water flow. Principal component and correlation analysis resulted that the geochemical processes controlling the trace element distribution are different in the midline and in the discharge area.

In the midline area the content of Sr^{2+} , Ba^{2+} , Li^+ and Si is controlled by silicate weathering. Fe and Mn concentration in groundwater is determined by dissolution of Fe- and Mn-oxides. Weathering of the sediment depends on pH of the groundwater which is influenced by the partial pressure of CO_2 originated from organic matter transformation. Arsenic adsorption plays an important role in As distribution in water of this area. The factors controlling the extent of As adsorption are: pH, decay of organic matters and dissolution of Mn-oxides besides the composition of the sediments (rate of the clay fraction, Fe-oxide content).

In the discharge area As content is controlled by two geochemical processes. One is As desorption from the surface of the sediments, which occurs because of increase in pH. The other is the transformation of organic matters, which influences indirectly As concentration through the dissolution of Fe- and Mn-oxides.

4. Geochemical modelling gave an evidence for cation exchange. This process controls Sr^{2+} , and Ba^{2+} concentration in the discharge area.

5. In the *River Ancient-Tisza deposits* increasing trace element content in the direction of the water flow is explained by the oxidative transformation of organic matters in the sediments. The rate of the oxidation increases with decreasing depth, which produces additional CO_2 into the solution. In this area Sr^{2+} is controlled by dissolution of carbonate minerals, Li^+ and Si are controlled by incongruent dissolution of aluminosilicate minerals. Not only dissolution of carbonate minerals, but also silicate weathering plays an important role in the distribution of Ba^{2+} in this area. Because of decreasing pH, Mn- and Fe-oxides dissolve from the sediment producing higher Mn and Fe content in the water. Dissolution of Mn-oxides mobilizes As and Zn^{2+} adsorbed on the surface of Mn-oxides.

6. In the groundwaters of *Körös Basin* organic matter decay plays an important role in the water chemistry. Fe and Mn content is controlled by two processes. Solubility of Mn- and Fe-oxides increases with decreasing pH and Fe- and Mn-oxides take part in the transformation of organic

matters. These geochemical processes (Fe-oxid dissolution and organic matter decay) influence Zn^{2+} distribution in the groundwater. Ba^{2+} and Sr^{2+} concentration is controlled by dissolution of carbonate minerals. The groundwater moves up from the deeper layers in this area, in the direction of the water flow Ba^{2+} and Sr^{2+} content increases with increasing H^+ concentration. Different processes control the distribution of As in the deeper (<300 m) and in the shallower (>300 m) layers. Dissolution of Fe-oxides mobilizes As in the shallower layers, in the deeper layers pH has an effect on As concentration. The extent of arsenic adsorption on the sediments increases with decreasing pH. Si and Al^{3+} concentration is influenced by H^+ content of the water and controlled by the secondary aluminosilicate formation.

7. The results of the principal component analysis and cluster analysis suggest that three geochemical processes play an important role in arsenic distribution in the Great Hungarian Plain. One of the processes is the change in H^+ concentration of the water. The extent of As adsorption on sediments increases with decreasing pH and it is influenced by the composition of the sediments (organic matter and Fe-oxid content, the rate of the clay fraction). Fe- and Mn-oxides of the sediments dissolve because of decreasing pH, As adsorbed on the surface of Fe- and Mn-oxides goes into solution with Fe and Mn. The third process, which controls the As content in water indirectly, is the oxidative transformation of organic matter. During this process Fe- and Mn-oxides are reduced, therefore the solubility of Fe and Mn increases and they go into solution with As.

8. In the study area Zn^{2+} can adsorb on Fe- and Mn-oxides and organic matters of the sediments. Every process which mobilizes Fe and Mn from the sediments (decreasing pH, decay of organic matters) influences indirectly Zn^{2+} concentration in the groundwater.

9. The content of Al^{3+} and Si in the water is controlled by pH in the Great Hungarian Plain.

MELLÉKLET

Telep		helykoordináta		talp- mélység	mélység	alkalinitás	T	pH	KOI	logP _{CO2}	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		x	y												
		km	km			mekv./l	°C				mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Zákányszék	103,70	714,80	100	218,0	5,5	19	7,8	2,3	-2,33	0,06	0,026	0,895	1,310	0,890
2	Üllés	111,70	711,70	98	200,0	4,9	17	7,3	1,0	-1,89	0,06	0,024	1,090	1,190	0,870
3	Bordány	108,90	717,20	82	437,0	5,3	24	7,6	0,8	-2,12	0,08	0,031	1,251	1,310	0,980
4	Felgyő	145,50	731,00	84	319,0	5,6	18	7,5	2,4	-2,03	0,08	0,036	0,929	1,560	1,020
5	Csanytelek	140,70	729,90	83	360,0	5,0	16	7,5	1,4	-2,09	0,11	0,032	1,251	1,500	0,990
6	Forráskút	113,80	716,30	94	245,0	5,3	19	7,7	1,9	-2,25	0,06	0,030	0,839	1,430	0,970
7	Tömörkény	141,60	726,60	84	355,0	5,2	20	7,5	1,3	-2,05	0,06	0,036	0,794	1,570	0,970
8	Ópusztaszer	127,90	728,70	83	368,0	5,6	21	7,7	2,5	-2,21	0,08	0,036	0,847	1,660	1,040
9	Kistelek	127,10	721,20	90	500,0	6,1	26	7,6	1,8	-2,05	0,17	0,034	0,991	1,700	1,140
10	Zsombó	109,50	721,10	91	301,0	5,7	23	7,6	0,9	-2,09	0,08	0,029	0,854	1,450	0,910
11	Sándorfalva	113,50	730,70	84	460,0	5,0	26	7,7	3,5	-2,23	0,08	0,033	0,898	1,410	0,890
12	Baks	134,40	731,10	84	356,0	5,0	20	7,6	1,5	-2,16	0,08	0,031	0,937	1,440	0,910
13	Szatymaz	111,50	726,80	86	272,0	5,5	21	7,5	1,8	-2,02	0,14	0,034	1,001	1,660	0,980
14	Üllés	110,70	711,70	101	220,0	4,9	19	7,8	1,1	-2,38	0,06	0,024	0,794	1,320	0,830
15	Balástya	120,30	724,20	88	295,0	4,5	20	7,7	2,8	-2,31	0,11	0,027	0,715	1,410	0,820
16	Kistelek	126,10	721,20	90	280,0	4,8	20	7,6	1,5	-2,18	0,08	0,027	0,661	1,360	0,810
17	Pusztamér ges	134,40	722,00	85	300,0	4,7	21	7,6	2,0	-2,18	0,11	0,028	0,786	1,350	0,820
18	Csengel	133,50	712,70	95	240,0	4,6	19	7,6	1,3	-2,20	0,08	0,027	0,602	1,420	0,790
19	Domaszék	101,00	723,00	87	290,0	5,8	21	7,8	2,2	-2,30	0,08	0,026	1,194	1,220	1,000
20	Móráhalom	97,70	714,80	94	273,0	6,0	20	7,5	1,9	-1,98	0,06	0,024	1,264	1,130	1,150
21	Dóc	122,30	733,70	83	300,0	5,0	20	7,4	1,8	-1,96	0,08	0,027	1,384	1,300	0,890

1. melléklet: Az 1. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		As	Fe	Mn	Zn ²⁺	Ba ²⁺	Li ⁺	Sr ²⁺	Si
		mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Zákányszék	0,00035	0,0073	0,00052	0,00000	0,00100	0,0004	0,0034	0,403
2	Üllés	0,00027	0,0056	0,00062	0,00005	0,00111	0,0005	0,0036	0,401
3	Bordány	0,00020	0,0045	0,00062	0,00023	0,00129	0,0013	0,0041	0,461
4	Felgyő	0,00000	0,0047	0,00068	0,00038	0,00145	0,0006	0,0040	0,506
5	Csanytelek	0,00001	0,0042	0,00088	0,00020	0,00140	0,0005	0,0040	0,432
6	Forráskút	0,00010	0,0058	0,00059	0,00006	0,00105	0,0006	0,0033	0,461
7	Tömörkény	0,00000	0,0055	0,00095	0,00023	0,00106	0,0005	0,0033	0,487
8	Ópusztaszer	0,00000	0,0017	0,00101	0,00003	0,00115	0,0006	0,0037	0,512
9	Kistelek	0,00000	0,0035	0,00074	0,00012	0,00134	0,0002	0,0041	0,547
10	Zsombó	0,00010	0,0032	0,00068	0,00006	0,00115	0,0006	0,0031	0,469
11	Sándorfalva	0,00007	0,0041	0,00074	0,00018	0,00118	0,0004	0,0034	0,465
12	Baks	0,00003	0,0040	0,00081	0,00004	0,00117	0,0005	0,0037	0,452
13	Szatymaz	0,00008	0,0081	0,00087	0,00044	0,00117	0,0006	0,0034	0,463
14	Üllés	0,00024	0,0031	0,00065	0,00011	0,00102	0,0006	0,0028	0,406
15	Balástya	0,00007	0,0032	0,00093	0,00036	0,00077	0,0003	0,0027	0,470
16	Kistelek	0,00004	0,0035	0,00078	0,00005	0,00071	0,0002	0,0025	0,450
17	Pusztamérges	0,00001	0,0106	0,00105	0,00022	0,00065	0,0004	0,0028	0,443
18	Csengel	0,00000	0,0059	0,00113	0,00007	0,00051	0,0002	0,0025	0,453
19	Domaszék	0,00017	0,0047	0,00052	0,00003	0,00132	0,0003	0,0054	0,396
20	Mórahalom	0,00021	0,0042	0,00064	0,00004	0,00114	0,0003	0,0052	0,380
21	Dóc	0,00020	0,0042	0,00066	0,00011	0,00113	0,0005	0,0045	0,412

1. melléklet: Az 1. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		helykoordináta		talp- mélység	mélység	alkalinitás	T	pH	KOI	logP _{CO2}	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		x	y												
		km	km			mekv./l	°C		mg/l		mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Kübekháza	90,40	745,30	78	240,0	6,0	22	7,7	4,0	-2,17	0,11	0,022	2,207	1,070	0,760
2	Deszk	98,30	742,30	80	410,0	6,0	28	7,8	1,3	-2,24	0,11	0,027	1,813	1,120	0,910
3	Hódmezővásárhely	120,00	750,00	80	410,0	5,0	24	7,7	1,8	-2,24	0,08	0,025	1,610	1,050	0,810
4	Hódmezővásárhely	119,00	746,00	78	605,0	5,4	30	7,9	2,1	-2,37	0,08	0,027	3,074	0,630	0,540
5	Szentes	145,20	743,20	81	380,0	5,2	26	7,9	2,2	-2,41	0,11	0,033	2,329	0,920	0,810
6	Röszke	94,00	726,00	79	250,0	5,6	22	7,8	1,8	-2,30	0,08	0,022	1,169	1,130	0,990
7	Bokros	154,20	733,00	91	174,0	5,4	20	7,6	2,4	-2,13	0,08	0,029	1,656	1,390	0,980
8	Hódmezővásárhely	120,00	746,00	82	278,0	5,4	23	7,8	2,3	-2,31	0,08	0,020	1,993	1,000	0,710
9	Hódmezővásárhely	112,30	749,20	82	324,0	5,2	21	7,8	2,0	-2,34	0,08	0,024	2,145	1,060	0,740
10	Maroslele	103,50	750,00	79	320,0	5,5	22	7,4	2,3	-1,91	0,14	0,017	2,560	0,880	0,670
11	Ferencszállás	98,00	751,00	80	305,0	6,0	24	7,8	1,9	-2,26	0,08	0,021	2,909	0,880	0,610
12	Szentes	144,20	743,20	81	488,0	5,7	29	8,0	2,0	-2,45	0,08	0,034	3,495	0,630	0,540
13	Maroslele	104,50	750,00	78	550,0	5,3	29	8,0	1,7	-2,48	0,11	0,022	3,784	0,520	0,370
14	Szentes	146,20	743,20	0	330,0	6,5	20	7,9	2,0	-2,35	0,17	0,041	4,332	0,560	0,550
15	Derekegyház	133,80	754,10	82	470,0	5,8	29	7,8	2,3	-2,24	0,17	0,026	4,281	0,390	0,330
16	Kiszombor	96,80	756,50	80	442,0	6,2	28	8,1	1,7	-2,52	0,11	0,024	4,068	0,510	0,310
17	Kiszombor	95,80	756,50	80	420,0	6,2	25	7,6	1,6	-2,03	0,11	0,023	4,131	0,490	0,310
18	Hódmezővásárhely	124,10	757,60	82	300,0	5,9	22	8,0	2,6	-2,47	0,11	0,021	5,144	0,220	0,190
19	Makó	98,00	759,00	79	500,0	6,6	29	7,9	2,7	-2,29	0,11	0,022	5,744	0,230	0,150
20	Földeák	109,50	761,00	85	410,0	6,7	26	7,9	4,1	-2,29	0,14	0,014	6,583	0,120	0,090
21	Magytes	155,70	738,90	82	331,0	13,9	18	7,9	4,2	-2,04	0,87	0,060	3,952	0,320	0,340
22	Ferencszállás	99,00	751,00	80	190,0	6,8	19	7,5	3,5	-2,56	0,11	0,020	4,024	0,890	0,490
23	Földeák	110,00	761,00	85	310,0	13,9	30	7,8	4,2	-2,24	0,70	0,012	6,135	0,120	0,080
24	Óföldeák	106,90	756,90	80	300,0	5,9	22	7,9	2,2	-2,38	0,11	0,020	3,442	0,690	0,480
25	Óföldeák	107,90	756,90	79	250,0	6,5	21	8,1	4,6	-2,54	0,11	0,015	5,609	0,310	0,210
26	Derekegyház	138,10	750,20	87	260,0	5,7	22	7,8	2,3	-2,29	0,17	0,026	3,315	0,670	0,590
27	Kiszombor	94,80	756,50	80	360,0	6,2	23	7,9	2,9	-2,35	0,11	0,020	4,289	0,510	0,330
28	Makó	99,00	759,00	80	347,0	6,2	24	7,8	2,2	-2,24	0,14	0,022	4,535	0,500	0,310
29	Makó	100,00	759,00	78	251,0	6,3	22	7,9	3,3	-2,35	0,14	0,019	4,809	0,480	0,280
30	Csongrád	152,50	734,50	82	472,0	6,7	25	7,6	2,5	-2,01	0,14	0,047	2,490	1,350	1,130
31	Csongrád	151,50	736,50	80	310,0	5,4	22	7,4	2,3	-1,92	0,14	0,048	2,592	0,980	0,790

1. melléklet: A 2. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		As	Fe	Mn	Zn ²⁺	Ba ²⁺	Li ⁺	Sr ²⁺	Si
		mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Kübekháza	0,00027	0,0074	0,00094	0,00030	0,00104	0,0007	0,0054	0,373
2	Deszk	0,00019	0,0030	0,00078	0,00018	0,00156	0,0008	0,0058	0,439
3	Hódmezővásárhely	0,00013	0,0025	0,00082	0,00023	0,00111	0,0006	0,0055	0,392
4	Hódmezővásárhely	0,00013	0,0019	0,00073	0,00006	0,00105	0,0008	0,0050	0,368
5	Szentes	0,00024	0,0013	0,00062	0,00018	0,00101	0,0011	0,0054	0,406
6	Röszke	0,00044	0,0017	0,00061	0,00013	0,00112	0,0003	0,0052	0,376
7	Bokros	0,00033	0,0053	0,00057	0,00016	0,00094	0,0004	0,0049	0,411
8	Hódmezővásárhely	0,00045	0,0018	0,00090	0,00009	0,00085	0,0006	0,0046	0,350
9	Hódmezővásárhely	0,00036	0,0004	0,00077	0,00014	0,00091	0,0011	0,0052	0,369
10	Maroslele	0,00029	0,0011	0,00078	0,00023	0,00083	0,0006	0,0044	0,350
11	Ferencszállás	0,00037	0,0022	0,00072	0,00014	0,00098	0,0007	0,0043	0,347
12	Szentes	0,00033	0,0019	0,00052	0,00036	0,00088	0,0013	0,0043	0,389
13	Maroslele	0,00033	0,0013	0,00083	0,00014	0,00081	0,0012	0,0030	0,340
14	Szentes	0,00031	0,0025	0,00049	0,00014	0,00063	0,0011	0,0036	0,360
15	Derekegyház	0,00033	0,0024	0,00059	0,00033	0,00071	0,0011	0,0029	0,343
16	Kiszombor	0,00019	0,0029	0,00070	0,00019	0,00103	0,0007	0,0024	0,324
17	Kiszombor	0,00025	0,0031	0,00052	0,00016	0,00081	0,0007	0,0024	0,326
18	Hódmezővásárhely	0,00061	0,0021	0,00052	0,00009	0,00035	0,0006	0,0010	0,282
19	Makó	0,00035	0,0009	0,00047	0,00017	0,00038	0,0006	0,0010	0,309
20	Földeák	0,00040	0,0012	0,00036	0,00017	0,00022	0,0007	0,0005	0,264
21	Magytes	0,00008	0,0027	0,00015	0,00017	0,00080	0,0021	0,0027	0,347
22	Ferencszállás	0,00080	0,0026	0,00084	0,00007	0,00066	0,0008	0,0027	0,402
23	Földeák	0,00112	0,0009	0,00043	0,00008	0,00020	0,0010	0,0004	0,379
24	Óföldéák	0,00087	0,0016	0,00077	0,00011	0,00072	0,0008	0,0032	0,323
25	Óföldéák	0,00173	0,0083	0,00078	0,00008	0,00038	0,0007	0,0011	0,282
26	Derekegyház	0,00091	0,0025	0,00053	0,00030	0,00071	0,0011	0,0037	0,342
27	Kiszombor	0,00080	0,0016	0,00065	0,00026	0,00099	0,0008	0,0020	0,311
28	Makó	0,00077	0,0014	0,00063	0,00007	0,00057	0,0007	0,0019	0,326
29	Makó	0,00083	0,0023	0,00094	0,00040	0,00050	0,0005	0,0015	0,347
30	Csongrád	0,00003	0,0028	0,00074	0,00030	0,00174	0,0011	0,0058	0,436
31	Csongrád	0,00009	0,0027	0,00050	0,00007	0,00101	0,0009	0,0060	0,369

1. melléklet: A 2. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep	helykoordináta		talp- mélység	mélység	alkalinitás	T	pH	KOI	logP _{CO2}	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
	x	y												
	km	km				°C				mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
Csanalberti	111,50	778,00	93	156,0	16,4	23	8,1	10,0	-2,15	0,39	0,026	14,800	0,330	0,340
Nagylak	94,30	778,60	88	292,0	15,2	23	7,9	8,5	-1,98	0,37	0,032	14,644	0,500	0,520
Apátfalva	93,50	768,00	87	400,0	7,6	25	8,0	4,7	-2,35	0,11	0,018	7,196	0,130	0,090
Magyarcsanád	93,50	769,50	87	380,0	8,9	26	8,3	6,0	-2,59	0,14	0,021	8,648	0,120	0,090
Kövegy	99,00	776,00	90	239,0	11,3	19	8,2	8,0	-2,43	0,17	0,017	10,726	0,190	0,190
Királyhegyes	104,40	770,60	88	98,0	8,4	15	8,3	9,2	-2,67	0,11	0,010	7,904	0,190	0,160
Királyhegyes	105,40	770,60	88	200,0	7,8	22	8,3	6,8	-2,66	0,11	0,008	7,317	0,140	0,100
Pitvaros	109,70	780,30	94	341,0	14,5	24	8,0	10,7	-2,09	0,90	0,029	13,896	0,380	0,300
Csanádpalota	101,00	779,50	91	156,0	15,4	16	7,8	8,4	-1,92	0,28	0,029	12,665	0,760	0,850
Ambrózfalva	113,10	779,50	93	173,0	14,7	18	7,8	9,6	-1,92	0,42	0,024	11,796	0,830	0,720

1. melléklet: A 3. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		As	Fe	Mn	Zn ²⁺	Ba ²⁺	Li ⁺	Sr ²⁺	Si
		mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Csanalberti	0,00005	0,0027	0,00045	0,00018	0,00076	0,0018	0,0027	0,332
2	Nagylak	0,00000	0,0033	0,00044	0,00017	0,00087	0,0017	0,0035	0,365
3	Apátfalva	0,00036	0,0017	0,00032	0,00007	0,00026	0,0006	0,0005	0,300
4	Magyarcsanád	0,00016	0,0013	0,00024	0,00002	0,00028	0,0007	0,0005	0,291
5	Kövegy	0,00008	0,0021	0,00024	0,00002	0,00033	0,0010	0,0012	0,334
6	Királyhegyes	0,00011	0,0021	0,00034	0,00012	0,00022	0,0004	0,0008	0,381
7	Királyhegyes	0,00016	0,0015	0,00025	0,00007	0,00022	0,0006	0,0006	0,339
8	Pitvaros	0,00011	0,0019	0,00067	0,00058	0,00072	0,0016	0,0015	0,347
9	Csanádpalota	0,00005	0,0060	0,00070	0,00021	0,00123	0,0015	0,0059	0,328
10	Ambrózfalva	0,00049	0,0050	0,00371	0,00104	0,00097	0,0013	0,0049	0,360

1. melléklet: A 3. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		helykoordináta		talp- mélység	mélység	alkalinitás	T	pH	KOI	logP _{CO2}	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		x	y												
		km	km			mekv./l	°C				mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Székkutas	131,00	764,40	85	400,0	7,4	29	8,2	3,5	-2,54	0,11	0,015	7,126	0,130	0,100
2	Nagymágocs	139,00	760,50	84	450,0	9,0	30	8,0	4,5	-2,25	0,20	0,017	8,930	0,090	0,090
3	Fábiánsebestyén	149,50	757,50	84	450,0	12,1	30	7,8	4,8	-1,93	0,62	0,024	12,348	0,110	0,120
4	Hódmezővásárhely	119,60	761,60	84	450,0	7,7	27	8,3	3,3	-2,64	0,08	0,015	7,748	0,110	0,090
5	Fábiánsebestyén	148,50	757,50	84	379,0	14,2	26	7,7	4,6	-1,79	0,96	0,029	15,122	0,230	0,310
6	Eperjes	152,70	765,70	0	333,0	13,9	24	7,7	6,1	-1,81	0,65	0,032	13,652	0,260	0,250
7	Eperjes	153,70	765,70	85	405,0	13,6	30	7,8	7,3	-1,88	0,90	0,030	13,287	0,210	0,220

1. melléklet: A 4. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		As	Fe	Mn	Zn ²⁺	Ba ²⁺	Li ⁺	Sr ²⁺	Si
		mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Székkutas	0,00007	0,0009	0,00010	0,00002	0,00029	0,0011	0,0006	0,323
2	Nagymágocs	0,00061	0,0009	0,00017	0,00003	0,00025	0,0009	0,0005	0,278
3	Fábiánsebestyén	0,00056	0,0014	0,00017	0,00003	0,00038	0,0014	0,0007	0,272
4	Hódmezővásárhely	0,00007	0,0008	0,00029	0,00004	0,00025	0,0006	0,0006	0,272
5	Fábiánsebestyén	0,00045	0,0027	0,00021	0,00004	0,00064	0,0016	0,0014	0,298
6	Eperjes	0,00155	0,0016	0,00028	0,00007	0,00077	0,0024	0,0015	0,263
7	Eperjes	0,00208	0,0010	0,00019	0,00003	0,00064	0,0028	0,0013	0,307

1. melléklet: A 4. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		helykoordináta		talp- mélység	mélység	alkalinitás	T	pH	KOI	logP _{CO2}	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		x	y												
		km	km				°C				mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Mezőberény	165,60	801,30	85	90,0	15,9	15	7,8	10,0	-1,91	0,45	0,034	10,974	1,690	1,220
2	Sarkadkeresztúr	165,10	828,10	87	88,0	12,4	14	7,5	16,0	-1,72	0,59	0,040	7,804	1,830	0,810
3	Körösladány	177,70	804,80	86	259,0	14,7	21	7,8	19,0	-1,91	0,87	0,038	13,557	0,660	0,510
4	Mezőberény	166,30	802,00	83	200,0	15,6	20	8,1	16,0	-2,19	0,56	0,030	44,609	0,950	0,650
5	Békés	155,40	807,90	85	136,0	11,9	15	7,9	24,0	-2,13	0,37	0,062	6,844	1,700	1,030
6	Telekgerendás	148,70	797,30	90	50,0	8,0	15	7,8	6,7	-2,19	0,37	0,029	5,004	1,050	0,860
7	Bélmegyer	169,40	815,30	86	82,0	17,8	16	7,5	21,0	-1,56	0,51	0,039	10,078	2,550	1,620
8	Méhkerék	163,00	836,20	89	120,0	12,6	16	7,6	12,0	-1,80	0,99	0,028	9,587	1,370	0,600
9	Kőtegyán	157,80	836,30	90	100,0	9,7	15	7,4	12,0	-1,71	0,54	0,028	5,574	1,530	0,710
10	Zsadány	174,60	832,60	88	116,0	10,3	15	7,7	8,6	-1,98	0,20	0,027	7,600	1,020	0,460
11	Tarhos	165,90	814,90	84	248,0	17,0	22	7,8	24,0	-1,84	0,54	0,032	13,570	1,260	0,730
12	Kondoros	159,80	781,30	85	152,0	13,4	19	7,9	7,0	-2,06	0,73	0,027	12,083	0,690	0,540
13	Csabacsúd	166,80	772,20	84	290,0	13,9	24	7,8	3,6	-1,91	0,85	0,036	12,796	0,450	0,370
14	Békéscsaba	146,80	807,50	85	180,0	7,2	18	8,0	8,0	-2,42	0,42	0,028	5,100	0,800	0,510
15	Békéscsaba	152,10	808,00	84	227,0	6,7	21	8,1	4,3	-2,54	0,37	0,030	5,204	0,740	0,400
16	Békéscsaba	145,80	807,40	85	144,0	6,7	17	8,1	6,6	-1,93	0,39	0,037	3,993	1,040	0,560
17	Komádi	184,10	835,90	88	58,6	6,9	10	7,7	4,9	-2,18	0,11	0,028	3,258	1,150	0,650
18	Kevermes	125,60	815,00	98	174,0	4,0	18	8,2	1,3	-2,88	0,25	0,027	1,260	1,220	0,320
19	Kertész	203,00	802,70	84	219,0	11,8	20	7,9	3,8	-2,10	0,39	0,026	10,374	0,510	0,400
20	Gerla	151,20	814,30	85	120,0	8,6	16	8,1	9,1	-2,46	0,45	0,049	4,504	1,330	0,730
21	Ferencszállás	99,00	751,00	80	190,0	6,8	19	7,5	3,5	-1,93	0,11	0,020	4,024	0,890	0,490
22	Telekgerendás	147,70	797,30	90	180,0	7,6	18	8,2	9,6	-2,60	0,39	0,018	6,604	0,500	0,300
23	Bélmegyer	175,60	810,90	85	170,0	16,0	18	7,9	23,0	-1,99	0,65	0,037	12,474	1,180	0,780
24	Kondoros	158,00	785,30	84	301,0	13,3	25	8,1	9,4	-2,23	0,85	0,034	12,574	0,450	0,310

1. melléklet: A 5. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		As	Fe	Mn	Zn ²⁺	Ba ²⁺	Li ⁺	Sr ²⁺	Si
		mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Mezőberény	0,00083	0,0340	0,00285	0,00013	0,00103	0,0011	0,0062	0,383
2	Sarkadkeresztúr	0,00089	0,0167	0,00387	0,00016	0,00080	0,0000	0,0047	0,358
3	Körösladány	0,00107	0,0123	0,00141	0,00003	0,00130	0,0027	0,0029	0,426
4	Mezőberény	0,00113	0,0128	0,00121	0,00005	0,00119	0,0015	0,0035	0,400
5	Békés	0,00107	0,0183	0,00227	0,00000	0,00108	0,0006	0,0051	0,465
6	Telekgerendás	0,00124	0,0140	0,00331	0,00033	0,00088	0,0002	0,0040	0,382
7	Bélmegyer	0,00240	0,0293	0,00238	0,00077	0,00157	0,0013	0,0087	0,367
8	Méhkerék	0,00240	0,0147	0,00220	0,00008	0,00084	0,0000	0,0031	0,354
9	Kötegyán	0,00193	0,0177	0,00388	0,00005	0,00085	0,0007	0,0039	0,369
10	Zsadány	0,00213	0,0213	0,00284	0,00069	0,00082	0,0000	0,0026	0,289
11	Tarhos	0,00213	0,0111	0,00092	0,00053	0,00123	0,0025	0,0042	0,450
12	Kondoros	0,00075	0,0071	0,00112	0,00008	0,00095	0,0017	0,0029	0,365
13	Csabacsúd	0,00073	0,0040	0,00091	0,00004	0,00110	0,0028	0,0022	0,370
14	Békéscsaba	0,00141	0,0048	0,00155	0,00000	0,00070	0,0005	0,0031	0,405
15	Békéscsaba	0,00147	0,0028	0,00123	0,00000	0,00051	0,0008	0,0024	0,418
16	Békéscsaba	0,00120	0,0052	0,00255	0,00003	0,00055	0,0001	0,0032	0,410
17	Komádi	0,00063	0,0009	0,00375	0,00000	0,00052	0,0000	0,0027	0,289
18	Kevermes	0,00005	0,0017	0,00163	0,00006	0,00047	0,0003	0,0029	0,353
19	Kertész	0,00051	0,0061	0,00157	0,00013	0,00098	0,0019	0,0023	0,304
20	Gerla	0,00112	0,0010	0,00265	0,00023	0,00107	0,0004	0,0042	0,428
21	Ferencszállás	0,00080	0,0026	0,00084	0,00007	0,00066	0,0008	0,0027	0,402
22	Telekgerendás	0,00069	0,0041	0,00168	0,00479	0,00034	0,0005	0,0018	0,393
23	Bélmegyer	0,00099	0,0037	0,00164	0,00580	0,00132	0,0013	0,0039	0,368
24	Kondoros	0,00079	0,0127	0,00059	0,00088	0,00104	0,0020	0,0020	0,386

1. melléklet: A 5. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		helykoordináta		talp- mélység	mélység	alkalinitás	T	pH	KOI	logP _{CO2}	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		x	y												
		km	km			mekv./l	°C				mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Mezőberény	166,30	802,20	85	554,0	17,1	33	8,2	2,0	-2,17	1,13	0,069	17,030	0,350	0,250
2	Gyoma	175,10	786,70	85	424,0	15,9	29	8,1	3,3	-2,13	0,39	0,065	15,048	0,330	0,230
3	Köröstarcsa	172,50	800,20	84	510,0	17,9	34	8,3	3,1	-2,25	0,31	0,057	16,313	0,280	0,210
4	Okány	174,80	825,40	87	551,0	14,3	34	7,9	2,2	-1,93	0,14	0,058	13,778	0,260	0,110
5	Mezőberény	166,80	801,70	84	1030,0	15,8	50	8,2	1,5	-2,09	0,51	0,082	16,713	0,200	0,050
6	Dévaványa	186,10	798,30	84	670,0	14,9	41	8,0	2,4	-1,97	0,79	0,056	14,974	0,230	0,110
7	Gyulavári	147,90	825,60	88	300,0	5,3	21	8,4	5,4	-2,94	0,39	0,015	4,957	0,550	0,410
8	Füzesgyarmat	197,90	813,70	85	350,0	14,6	28	7,8	3,8	-1,87	0,31	0,045	11,522	0,990	0,830

1. melléklet: A 6. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		As	Fe	Mn	Zn ²⁺	Ba ²⁺	Li ⁺	Sr ²⁺	Si
		mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Mezőberény	0,00107	0,0042	0,00032	0,00006	0,00117	0,0038	0,0019	0,387
2	Gyoma	0,00112	0,0028	0,00039	0,00005	0,00115	0,0032	0,0019	0,341
3	Köröstarcsa	0,00091	0,0016	0,00044	0,00005	0,00104	0,0034	0,0018	0,368
4	Okány	0,00097	0,0023	0,00039	0,00026	0,00136	0,0038	0,0012	0,373
5	Mezőberény	0,00117	0,0024	0,00047	0,00005	0,00091	0,0057	0,0011	0,494
6	Dévaványa	0,00107	0,0056	0,00051	0,00007	0,00082	0,0041	0,0011	0,400
7	Gyulavári	0,00120	0,0012	0,00091	0,00001	0,00146	0,0006	0,0012	0,420
8	Füzesgyarmat	0,00067	0,0075	0,00175	0,00018	0,00132	0,0023	0,0042	0,349

1. melléklet: A 6. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		helykoordináta		talp- mélység	mélység	alkalinitás	T	pH	KOI	logP _{CO2}	Cl ⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
		x	y												
		km	km												
1	Vésztő	178,40	816,90	87	515,5	13,7	32	8,0	3,4	-2,06	0,25	0,053	13,187	0,240	0,150
2	Vésztő	178,20	817,20	86	150,0	15,2	17	7,7	20,0	-1,82	0,87	0,033	10,630	1,680	0,850
3	Biharugra	183,40	844,60	92	1150,0	10,7	56	8,4	1,5	-2,42	2,28	0,072	12,165	0,190	0,050
4	Dévaványa	190,00	794,30	87	910,0	15,7	65	8,2	4,6	-1,99	2,03	0,076	16,987	0,160	0,060
5	Kevermes	124,60	815,00	98	102,0	5,6	15	8,1	2,4	-2,65	0,23	0,023	2,104	1,470	0,540
6	Szarvas	169,10	768,60	85	75,0	11,6	16	7,6	7,9	-1,84	0,23	0,037	13,535	0,210	0,200
7	Komádi	184,40	836,50	90	983,0	15,0	50	8,3	4,4	-2,22	0,17	0,070	14,613	0,330	0,100

1. melléklet: A 7. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

Telep		As	Fe	Mn	Zn ²⁺	Ba ²⁺	Li ⁺	Sr ²⁺	Si
		mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l	mmol/l
1	Vésztő	0,00091	0,0044	0,00051	0,00035	0,00172	0,0040	0,0013	0,332
2	Vésztő	0,00160	0,0201	0,00220	0,00113	0,00159	0,0015	0,0045	0,368
3	Biharugra	0,00010	0,0033	0,00053	0,00016	0,00085	0,0035	0,0011	0,519
4	Dévaványa	0,00107	0,0039	0,00032	0,00071	0,00090	0,0065	0,0009	0,544
5	Kevermes	0,00077	0,0066	0,00233	0,00032	0,00071	0,0002	0,0044	0,348
6	Szarvas	0,00083	0,0102	0,00027	0,00119	0,00081	0,0028	0,0013	0,277
7	Komádi	0,00035	0,0114	0,00094	0,00007	0,00044	0,0044	0,0011	0,283

1. melléklet: A 7. vízminőségi csoportot jellemző kémiai paraméterek

2. melléklet

A standard normális eloszlású valószínűségi változó

$$\Phi(U) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^U e^{-\frac{t^2}{2}} dt \text{ eloszlásfüggvényének értékei}$$

[illegible]

3. melléklet

Kolmogorov-féle egymintás próba alkalmazásához
kétoldali ellenhipotézis esetén 95 %-os valószínűségi szinten

Minták száma n	D _{meg}	Minták száma n	D _{meg}	Minták száma n	D _{meg}
1	0,9750	35	0,2241	69	0,1610
2	0,8420	36	0,2210	70	0,1607
3	0,708	37	0,2180	71	0,1590
4	0,6240	38	0,2150	72	0,1580
5	0,5630	39	0,2130	73	0,1560
6	0,5190	40	0,2101	74	0,1550
7	0,4830	41	0,2080	75	0,1555
8	0,4543	42	0,2050	76	0,1530
9	0,4300	43	0,2030	77	0,1520
10	0,4093	44	0,2010	78	0,1510
11	0,3912	45	0,1984	79	0,1510
12	0,3757	46	0,1960	80	0,1507
13	0,3614	47	0,1940	81	0,1490
14	0,3484	48	0,1920	82	0,1480
15	0,3376	49	0,1900	83	0,1470
16	0,3273	50	0,1884	84	0,1460
17	0,3180	51	0,1870	85	0,1464
18	0,3094	52	0,1850	86	0,1440
19	0,3014	53	0,1830	87	0,1435
20	0,2941	54	0,1810	88	0,1430
21	0,2827	55	0,1805	89	0,1420
22	0,2809	56	0,1780	90	0,1423
23	0,2749	57	0,1770	91	0,1400
24	0,2693	58	0,1750	92	0,1395
25	0,2640	59	0,1740	93	0,1390
26	0,2593	60	0,1731	94	0,1380
27	0,2541	61	0,1710	95	0,1370
28	0,2499	62	0,1700	96	0,1365
29	0,2457	63	0,1680	97	0,1360
30	0,2417	64	0,1670	98	0,1355
31	0,2380	65	0,1665	99	0,135
32	0,2340	66	0,1640	100	0,1345
33	0,2310	67	0,1630		
34	0,2270	68	0,1620		

Hálával tartozom **Istennek** mindazon lehetőségeért és segítségért, amiket a dolgozat elkészítéséhez kaptam.

Köszönetet mondok **Dr Hetényi Magdolna** és **Dr Szederkényi Tibor** tanszékvezető egyetemi tanároknak, hogy engedélyezték a PhD dolgozatom elkészítését az Ásvány-Geokémiai és Közettani Tanszéken.

Külön köszönöm **Varsányi Zoltánné** tudományos főmunkatársnak, témavezetőmnek, hogy figyelmemet ezen témára irányította és türelmes segítséget nyújtva annak kidolgozását lehetővé tette.

Köszönöm **Horváth Istvánnak**, a Magyar Állami Földtani Intézet főmunkatársának a vízkémiai adatok rendelkezésemre bocsájtását, és **Szabó Istvánnak**, a Központi statisztikai Hivatal (Békés Megyei Igazgatóság) osztályvezetőjének az SPSS/PC + V4.0 program használatához nyújtott segítségét.

Köszönettel tartozom **Dobó Ildikónak** a dolgozatom számítógéppel történő megszerkesztésében nyújtott segítségével.

Nem utolsó sorban, pedig nagyon köszönöm **Szüleimnek**, hogy mindig hittek bennem és minden támogatást megadtak a dolgozat elkészüléséhez.

